

corr. EP 0949 056 ナミ

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348196

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl.⁵
B 32 B 27/28
B 29 C 49/08
49/22
B 32 B 27/36
// B 29 L 22:00

識別記号
102

F I
B 32 B 27/28
B 29 C 49/08
49/22
B 32 B 27/36

審査請求 未請求 請求項の数10 ○L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-102353

(22) 出願日 平成11年(1999)4月9日

(31) 優先権主張番号 特願平10-97433

(32) 優先日 平10(1998)4月9日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 田井 伸二

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内

(72) 発明者 下 浩幸

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内

(72) 発明者 林 七歩才

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ
レ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン-ビニルアルコール共重合体層を有する共射出延伸ブロー成形容器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 衝撃剥離性が大幅に改善された熱可塑性ポリエスチルおよびEVOHからなる共射出延伸ブロー多層容器。

【解決手段】 热可塑性ポリエスチル層(a層)およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されたり、エチレン-ビニルアルコール共重合体が、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合体(b1、b2)の配合物からなり、その配合重量比(b1/b2)が10/90~90/10である共射出延伸ブロー成形容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエチル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されたり、エチレン-ビニルアルコール共重合体が、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合体（b1, b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1:b2）が1.0:9.0～9.0:1.0であり、かつ下記式（1）～（11）を満足する共射出延伸ブロー成形容器。

$$\begin{aligned} & 2.5 \leq ET_{b1} \leq 4.8 & (6) \\ & 9.9 \leq SD_{b1} & (7) \\ & 2.5 \leq ET_{b2} \leq 4.8 & (8) \\ & 9.2 \leq SD_{b2} \leq 9.9 & (9) \\ & ET_{b2} - ET_{b1} \leq 8 & (10) \\ & 1 \leq (SD_{b2} - SD_{b1}) \leq 8 & (11) \end{aligned}$$

但し、

ET_{b1}：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のエチレン含有量（モル%）
SD_{b1}：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のケン化度（%）
ET_{b2}：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b2）のエチレン含有量（モル%）
SD_{b2}：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b2）のケン化度（%）

【請求項2】 エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが單一ピークである請求項1に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項3】 熱可塑性ポリエチルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点TM_a（°C）が下記式（14）を満足する請求項1または2に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$2.40 \leq TM_a \leq 2.50 \quad (14)$$

【請求項4】 熱可塑性ポリエチルが、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなる請求項1～3のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項5】 熱可塑性ポリエチルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～1.5モル%含有する請求項1～4のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項6】 熱可塑性ポリエチルの固有粘度IV_a（d_{1.0} / g）が下記式（14）を満足し、かつエチレン-ビニルアルコール共重合体のマルトイソデックスM_Ib（g）/1.0分（190°C, 216.0 g 荷重）が下記式（5）を満足する請求項1～5のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$\begin{aligned} & 0.60 \leq IV_a \leq 0.90 & (4) \\ & 0.1 \leq M_I b \leq 1.0 & (5) \end{aligned}$$

【請求項7】 エチレン-ビニルアルコール共重合体が

ビニルシラン化合物を0.0002～0.2モル%共重合してなる請求項1～6のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項8】 エチレン-ビニルアルコール共重合体がホウ素化合物をホウ素元素換算で2.0～2.000 ppm含有する請求項1～7のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項9】 容器側部の熱可塑性ポリエチル層の密度D_a（g / cm³）が下記式（12）を満足し、容器側部のエチレン-ビニルアルコール共重合体層の密度D_b（g / cm³）が下記式（13）を満足する請求項1～8に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$\begin{aligned} & 1.35 \leq D_a \leq 1.37 & (12) \\ & 1.11 \leq D_b \leq 1.20 & (13) \end{aligned}$$

【請求項10】 容器側部のハイドロゲン以下である請求項1～9のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、酸素吸収性は炭酸ガスなどのガスバリアー性、防湿性、保香性、フレーバーバリアー性および外観の良好な、飲料、食品、化粧品などの容器に用いられる耐衝撃剝離性を大幅に改善した共射出延伸ブロー多層容器に関する。

【0002】

【従来の技術】延伸ブロー成形法による熱可塑性ポリエチル（以下、PESと略記することがある）容器は、透明性、力学的特性、フレーバーバリアー性などの種々の性質に優れ、しかも成形品にした際に残留モノマーや有害添加物の溶出の心配が少なく、衛生性および安全性に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかし、ガスバリアー性に関しては必ずしも十分でないために飲料、食品などの保存は比較的短期間に限られていた。

【0003】この欠点を改善するため、熱可塑性ポリエチルにガスバリアー性が良好なエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）を組み合わせ、多層構造にする方法が種々提案されている。延伸ブローザーに先立ちますパリジンを形成するか、かくらるパリジンを製造する手法としては共射出成形法、共押出し成形法、多段射出成形法等が採用される。これらの内で共射出成形法は装置が簡単であり、トリムなどのスクランブルの発生も少なく、さらにEVOH層がPES層などで完全に覆われる構造とできることより、EVOH層とPES層などの間に接着性樹脂（以下、Adと略記することがある）層がなくても大気圧による接着効果により外見上良好な多層容器になるなどの特長がある。

【0004】しかしながら、容器に飲料、食品などを充填し落下させたなどの衝撃を与えると、PES層とEV

OH層と之間に剥離（デラミネーション）；以下デラミと略することもある）が生じやすく、外観上大きな問題点であった。そこで、A d層を有する、PES「A d/EVOH」(A d/PES)特開昭56-501040号の構成、あるいはPES「A d/EVOH/A d/PES」(A d/EVOH/A d/PES)特開昭50-135169号、特開昭51-152411号、特開昭51-152412号、特開昭51-259944号などとの構成が共射出成形容器が検討されてはいるが、設備が非常に複雑になり、かつ各層の互スコットホールが困難な場合が多い、製造コストおよび生産性の面でA d層を有しない場合に比べる場合がある。

【0005】また、EVOHに他の種類の樹脂をフレントして、A d層なしでも耐デラミ性を増す方法も検討されている。例えば特開平1-176554号公報にはポリアミド-エチル系熱可塑性樹脂を、特開平1-182023号公報には金属含有ポリエチル半熱可塑性樹脂を、特開平3-175032号公報には熱可塑性ポリウレタンを配合する方法が、それぞれ記載されている。しかしながら、EVOHに他の樹脂を配合したのでは、透明性が悪化し容器の外観を著しく損なってしまう。また配合することによるコストの上昇や、配合する樹脂によっては溶解安定性の悪化の問題も生じる。

【0006】EVOHにチタニウム塩、ニバクト塩、マンガン塩、マンチモニ塩およびアルマニアム塩から選ばれる少ないとも一種の塩を配合することで、A d層なしでも耐デラミ性を増す方法が、特開平3-175033号に記載されている。しかしながら、耐デラミ性の改善効果は充分ではなく、かかる金属塩を配合することでEVOHの溶解安定性も損なわれてしまう。

【0007】さらに、特開平1-204736号公報には、主成分となるEVOHに、少量成分としてよりエチレン含有量が大きく、けん化度が低く、融点が低く、かつメルトイソデックの大きいEVOHを配合することで、A d層なしでも耐デラミ性を増す方法が記載されている。しかしながら、該公報の実施例に記載されているように、エチレン含有量が30モル%以上異なる2種のEVOHを配合したのでは透明性が悪化し、容器の外観を著しく損なってしまう。また配合することによるコスト上昇や、溶解安定性の悪化の問題も生じる。このこ

$$0.015 \leq PC \cdot (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

但し、

PA・C1-s電子の結合エネルギーに対するピークのうち、最大強度のピーク（ピークA）の面積

PB・ピークAより1.1~1.8eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークB）の面積

PC・ピークAより3.1~4.3eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークC）の面積

【0012】このとき、熱可塑性ポリエチルの消有結度IVa (dL/g) が下記式(4)を満足し、かつエ

ヒス、本願比較例1-4に示されている通りである。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリエチル樹脂とEVOH樹脂とを共射出成形して得た容器を延伸ブロー成形して製造される多層容器において、接着性樹脂層を有せども、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ガラスティア性に優れた多層容器を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリエチル樹脂からなる層がEVOH層の両面に直接接觸するよう配置された多層構成（以下「ポリマー」）を共射出成形により製造し、該多層ポリマーを延伸ブロー成形して容器に製造するに際し、衝撃によるEVOH層とポリエチル樹脂層との層間デラミを防止するために、採用する樹脂の選択、あるいは成形加工条件等について既意検討をおこなった。

【0010】その結果、驚くべきことに、熱可塑性ポリエチル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層から層の両面に直接接觸するよう配置されたり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差送電熱収率（DSC）での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式(1)および(2)を満足する共射出延伸ブロー成形容器が優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いたした。

$$2.5 \leq ET_b \leq 4.8 \quad (1)$$

$$9.2 \leq SD_b \leq 9.9 \quad (2)$$

但し、

ET_b：エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量（モル%）

SD_b：エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度（%）

【0011】また、熱可塑性ポリエチル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接觸するよう配置されてなり、かつ容器洞部のa層とb層の界面を剥離したときのb層表面のX線光電子分光測定（XPS）において、下記式(3)を満足する共射出延伸ブロー成形容器もまた、優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いたした。

$$0.60 \leq V_a \leq 0.90 \quad (4)$$

$$0.1 \leq M_1 b \leq 1.0 \quad (5)$$

【0013】また、エチレン-ビニルアルコール共重合体か、2種類のエチレン-ビニラルコール共重合体（b1・b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1/b2）が1.0/9.0~9.0/1.0であり、かつ下記

式(6)～(11)を満足することも好適である。

2.5 ≤ ETb1 ≤ 4.8	(6)
0.9 ≤ SDb1	(7)
2.5 ≤ ETb2 ≤ 4.8	(8)
0.2 ≤ SDb2 ≤ 0.5	(9)
ETb2 + ETb1 = 8	(10)
1 ≤ (SDb2 - SDb1) ≤ 8	(11)

例:

ETb1: エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b1) のエチレン含有量 (モル%)

SDb1: エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b1) のケン化度 (%)

ETb2: エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b2) のエチレン含有量 (モル%)

SDb2: エチレン-ビニルアルコール共重合体 (b2) のケン化度 (%)

【0.014】さらに、エチレン-ビニルアルコール共重合体がビニルイソシアネートを0.0002～0.2モル%共重合してなること、あるいはテウ素化合物をテウ素元素換算で20～2000 ppm含有することも好適である。

【0.015】容器底部の熱可塑性ポリエチル層の密度Da (g/cm³) が下記式(1-2)を満足し、容器底部のエチレン-ビニルアルコール共重合体層の密度Db (g/cm³) が下記式(1-3)を満足することも好適である。

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (1-2)$$

$$1.11 \leq Db \leq 1.20 \quad (1-3)$$

【0.016】また、熱可塑性ポリエチルが、エチレンテレアタレート成分を主成分とし、かつその融点TMA (°C) が下記式(1-4)を満足することも好適である。240 ≤ TMA ≤ 250 (1-4)

さらに、熱可塑性ポリエチルが、エチレンテレアタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～1.5モル%含有すること、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなることも好適である。

【0.017】また、容器底部のヘキサン5%以下である延伸ブロー成形容器が好適である。

【0.018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の多層容器は、熱可塑性ポリエチル層(a層)およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)から構成される。

【0.019】本発明の熱可塑性ポリエチル層(a層)に使用されるポリエチル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはそれなりにアキルエチルヒドロキシカルボン酸などを主成分とする縮合重合体が用いられるが、特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレアタレート成分を主成分とするポリエチル樹脂が好ましい。本発明のa層に

使用されるポリエチル樹脂では、一般に、テレフタル酸単位とエチレン-ブリコール単位との合計割合(モル%)が、ポリエチル樹脂構成する全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であるのが好ましい。70モル%以上でもより好ましい。ポリエチル樹脂におけるテレフタル酸単位とエチレン-ブリコール単位の合計割合が70モル%未満であると被覆をポリエチル樹脂層になるため、延伸容器に加熱充填(オットマー)した場合の収縮が大きくなり熱性に対する強度も低下してしまう。また、樹脂層に含有されるアゾマーを低減するために行われる固相重合時に、樹脂の軟化による接着が生じやすく、また生着も困難になる。

【0.020】そして、本発明のa層に使用されるポリエチル樹脂は、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレン-ブリコール単位以外の2官能化合物単位を、加工性、強度、耐熱性などを大幅に損なわない範囲で共重合することができる。その割合(モル%)としては、ポリエチル(A)を構成する全構造単位の合計モル数に対して、30モル%以下であるのが好ましく、20モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。含有させることのできる好ましい2官能化合物単位としては、カルボン酸単位、ジオール単位およびヒドロキシカルボン酸単位から選ばれるが、ともに1種の2官能化合物単位が挙げられ、テレフタル酸単位およびエチレン-ブリコール単位以外の2官能化合物単位であれば、脂肪族の2官能化合物単位、脂環式の2官能化合物単位、芳香族の2官能化合物単位のうちのいずれでもよい。

【0.021】その場合の、脂肪族の2官能化合物単位の例としては、マロン酸、コハク酸、アジビニ酸、アセチル酸、セバク酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体、1,0-ヒドロキシオクタデカル酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、2-ヒドロキシ-2-メチルアロビオ酸、ヒドロキシ酪酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；トリメチレン-ブリコール、テトラメチレン-ブリコール、ヘキサメチレン-ブリコール、不飽和カルボン酸、メチルヒドロキシカルボン酸、ジエチレン-ブリコールなどの脂肪族ジオールなどから誘導される2種の構造単位を挙げることができる。脂肪族の2官能化合物単位が、不飽和カルボン酸単位である場合は、共重合ポリエチルの製造が容易であり、しかも本発明の多層容器の耐熱性が低下しないため好ましい。

【0.022】また、脂環式の2官能化合物単位の例としては、シクロヘキサンジカルボン酸、トルボルスジカルボン酸、トリヒドロビンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸またはそれなりのエチル形成性誘導体、ヒドロキシメチルヒドロキサジカルボン酸、ヒドロキシメチルカルボン酸、ヒドロキシメチルヒドロキカルボン酸などの脂環式ヒドロキシカルボン酸など。

・酸またはそれらのエフテル形能性誘導体：シクロヘキサンジメタノール、シルナンマジメタノール、トリシクロテトラジメタノールなどの脂環式ジメタノールなどから誘導される2価の構造単位を挙げることができる。脂環式の官能化合物単位か、シクロヘキサンジメタノール単位またはシクロヘキサンジカルボン酸単位である場合は、共重合ポリエチレンの製造が容易であり、しかも本発明の多層容器の落下強度を下さなものとすことができる、また透明性をより一層良好にすことができる。

【0023】ところで、上記におけるシクロヘキサンジメタノール単位とは、1、2-シクロヘキサンジメタノール単位、1、3-シクロヘキサンジメタノール単位および1、4-シクロヘキサンジメタノール単位から選ばれる少なくとも1種の2価の単位をいう。また、上記におけるシクロヘキサンジカルボン酸単位とは、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸単位、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸単位および1、4-シクロヘキサンジカルボン酸単位から選ばれる少なくとも1種の2価の単位をいう。上記脂環式の2官能化合物単位のうちでも、入手の容易性、共重合ポリエチレンおよびそれから得られる成形品の落下強度が一層優れたものにならうといふ点から、1、2-シクロヘキサンジメタノール単位または1、4-シクロヘキサンジカルボン酸単位がより好ましい。

【0024】また、芳香族の2官能化合物単位としては、芳香族ジカルボン酸単位、芳香族ヒドロキシカルボン酸単位または芳香族ジオール単位のいずれであってもよい。芳香族の2官能化合物単位の例としては、イソアタル酸、アタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、スルホイソアタル酸ナトリウム、2、6-ナフタレンジカルボン酸、1、4-ナフタレンジカルボン酸、2、7-ナフタレンジカルボン酸などのテレアタル酸以外の芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形能性誘導体；ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシトルイ酸、ヒドロキシナフトエ酸、3-(ヒドロキシエニル)プロピオン酸、ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形能性誘導体；ビスフェノール系化合物、ヒドロキシン系化合物などの芳香族ジオールなどから誘導される2価の単位を挙げることができる。

【0025】2官能化合物単位が芳香族ジカルボン酸単位である場合は、イソアタル酸単位、アタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位および1、4'-ヒフェニルジカルボン酸単位の少なくとも1種である場合は、共重合ポリエチレンの製造が容易であり、またモルマーコストが低い、好ましい。

【0026】特にイソアタル酸は、得られた共重合ポリエチレンを用いた場合、良好な製品を得ることができ

製造条件が広く成形性に優れるため、不良品率が低いといふ利点を有する。また、結晶化速度の抑制による成形品の強化を巧上できる点からも好ましい。

【0027】また、ナフタレンジフルボン酸は、ブリス転移温度が上昇し、得られた容器の耐熱性が向上する点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸を共重合したポリエチレンは紫外線を吸収することができるので、内容物が紫外線による劣化を生じやすいものである場合に特に有用である。技術延伸用の成形器において、内容物を紫外線から保護することを目的とする場合、熱可塑性ポリエチレンか、ナフタレンジカルボン酸成分を、全カルボン酸成分に対して0.1~1.5モル%の範囲内で含有することが好ましく、1.0~1.0モル%の範囲内で含有することが更に好ましい。ナフタレンジカルボン酸としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸が、共重合ポリエチレンの製造が容易であり、またモルマーコストが低い、好ましい。

【0028】また、芳香族2官能化合物単位として、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニル、2-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニル)スルホン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニルシクロヘキサン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニルスルホン、1,1-ビス[4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニルシクロヘキサン、1,1-ビス[4-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ]フェニルスルホン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニルシクロヘキサン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-2,3,5,6-テトラブロモフェニル]プロパン、1,1-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]ベンゼン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]ベンゼンなどから誘導されるジナール単位を挙げることができる。上記ジナール単位のうちでも、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]フェニルシクロヘキサン単位、または1,1-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンからなるジナール単位を有するポリエチレン樹脂は、製造が容易であり、しかも溶融安定性に優れ、成形品の色調および衝撃性が良好である点から好ましい。

【0029】そして、本発明のa層に使用されるポリエチレン樹脂は、上記2官能化合物単位のうちの1種または2種以上を2官能化合物単位として有することができる。

る。

【0030】ところで、本発明の a 項に使用されるポリエチル樹脂の製造中にエチレングリコール或呼び 2 置換物であるジエチレングリコールが副生して生成するポリエチル樹脂中にジエチレングリコール単位が含まれていても、ポリエチル樹脂中にジエチレングリコール単位が多く含まれると、ポリエチル樹脂のガラス転移温度が低下して、耐熱性の低下や着色などの問題を生じ、次にポリエチル樹脂から得られるポリルなどとの成形品の耐熱性、強度、色調が不良になるので、ポリエチル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合を極力低減させておくのがよい。前記理由から、ポリエチル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合をポリエチル樹脂の全構造単位の合計モル数に基づいて 3 モル%未満にしておいたのが好ましく、2 モル%以下にしておいたのがより好ましい。

【0031】本発明の a 項に使用されるポリエチル樹脂は必要に応じて、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の多官能化合物単位を共重合することができる。好みの多官能化合物単位はフルオキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を 3 個以上有する多官能化合物の少なくとも 1 種から誘導される多官能化合物単位であり、多官能化合物単位の割合は、本発明のポリエチル樹脂におけるポリエチルの全構造単位の合計モル数に基づいて、5 モル%以下の範囲が好ましい。

【0032】多官能化合物単位としては、カルボキシル基、ヒドロキシル基およびそれらのエステル形成性基から選ばれる 1 種または 2 種以上の基を 3 個以上有する多官能化合物から誘導される単位であれば特に制限されず、多官能化合物単位を誘導するための多官能化合物は、カルボキシル基のみを 3 個以上有する多官能化合物であっても、ヒドロキシル基のみを 3 個以上有する多官能化合物であっても、またはカルボキシル基とヒドロキシル基を合計で 3 個以上有する多官能化合物であってもよい。

【0033】多官能化合物単位の好みの例としては、トリメチル酸、トリメリット酸、1, 2, 3-ヘキセントリカルボン酸、ヒドロキシル基およびそれらのエステル形成性基などの芳香族ポリカルボン酸；1, 3, 5-ジヒドロキサントリカルボン酸などの脂肪族ポリカルボン酸；1, 3, 5-トリアセトヒドロキシ-1, 3-ジヒドロキサンなどの芳香族ポリアルコール、トリメチロールアロール、ペニタエリスリトール、グリセリン、1, 3, 5-トリヒドロキサン、トリオールなどの脂肪族または環状のポリアルコール、4-ヒドロキシイソブタル酸、3-ヒドロキシイソブタル酸、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、ブロトカタク酸、没食子酸、2, 4-ジヒドロキシエニル

酢酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸；酒石酸、リノジ酸など脂肪族ヒドロキシカルボン酸；それらのエチル半胱氨酸誘導体から誘導される多官能化合物単位を挙げることができる。本発明の a 項に使用されるポリエチル樹脂は、多官能化合物単位として、上記多官能化合物単位の 1 種のみを有していてもまたは 2 種以上を有してもよい。

【0034】上記うちでも、本発明の a 項に使用されるポリエチル樹脂は、多官能化合物単位としてトライミット酸、ピロメリット酸、トリメチル酸、トリメチロールアロールおよびペニタエリスリトールから誘導される多官能化合物単位の 1 種または 2 種以上を有しているのが、ポリエチルの製造の容易性および製造コストの点から好ましい。

【0035】さらに、本発明の a 項に使用されるポリエチル樹脂においては、多官能化合物単位を含有する場合、モノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエチル形成性誘導体などの單官能化合物のうち少なくとも 1 種から誘導される單官能化合物単位を任意単位として必要に応じて有していることができる。

【0036】单官能化合物単位を含有させる場合には、ポリエチル樹脂の全構造単位の合計モル数に基づいて单官能化合物単位を 5 モル%以下の割合（2 種以上の单官能化合物単位を有する場合はその合計割合）とすると、ケルの発生などを低減できる場合が多いので好ましく、单官能化合物単位の割合を 1 モル%以下とするのがより好ましい。单官能化合物単位の割合が 5 モル%を超えるとポリエチル樹脂を製造する際の溶融重合時および固相重合時の重合速度が遅くなつて、ポリエチル樹脂の生産性が低下するので好ましくない。

【0037】本発明の a 項に使用されるポリエチル樹脂では、单官能化合物単位は、封止化合物単位として機能し、ポリエチル樹脂における分子鎖末端基または分岐鎖末端基の封止を行い、ポリエチル樹脂における過度の架橋およびゲルの発生を防止する。单官能化合物単位は、モノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエチル形成性誘導体の少なくとも 1 種から誘導される単位であるのが好ましく、特に制限されない。

【0038】单官能化合物単位の好みの例としては、安息香酸、*o*-メトキシ安息香酸、*m*-メトキシ安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸、*o*-メチル安息香酸、*m*-メチル安息香酸、*p*-メチル安息香酸、2, 3-ジメチル安息香酸、2, 4-ジメチル安息香酸、2, 5-ジメチル安息香酸、2, 6-ジメチル安息香酸、3, 4-ジメチル安息香酸、3, 5-ジメチル安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-1, 3-ジヒドロキサンなどの芳香族モノカルボン酸；*n*-オクタン酸、*n*-ノナン酸、ミリ

マチノ酸、ペントアタデカノ酸、ステアリノ酸、オレイン酸、リノール酸、リノlein酸などの脂肪族モノカルボン酸；前記のモノカルボン酸のエーテル形成性誘導体；1,2-ヒドロキシアルコール、2-(アセチルヘキシル)ヒドロキシアルコール、2-エチルエチルアルコール、エタノール、1-オクタノール、2-オクタノールなどの芳香族モノカルコール、2-ヒドロキシアルコール、マテオリカルコール、ボリエチレンテレフタロールモノアルキルエーテル、ボリエチレンテレフタロールモノアルキルエーテル、オレインアルコール、ラウロドカーボルなどの脂肪族または脂環式のモノカルコールなどの單官能化合物から誘導される単位を率げることができる。本発明におけるポリエマチル樹脂は、單官能化合物単位として、上記單官能化合物単位の1種のみを有していても、または2種以上を有していてもよい。そのうちでも、單官能化合物単位として、安息香酸、2,4,6-アートリメトキシ安息香酸、2-オクタノ酸、ステアリン酸およびマテオリカルコールから選ばれる單官能化合物の1種または2種以上から誘導される単位を有する場合が、ポリエマチルの製造の容易性および製造コストの点から好ましい。

【003-9】また成形性的観点からは、熱可塑性ポリエマチル、エチレンテレフタレート成形を主成分とし、かつその融点TMA ($^{\circ}\text{C}$) が下記式(1-4)を満足することが好ましい。

$$24.0 \leq TMA \leq 25.0 \quad (1-4)$$

融点TMAが25.0 $^{\circ}\text{C}$ を超える場合には、ポリエマチル樹脂の結晶化速度が速いため、射出成形時あるいはゴム成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して賦形性が悪化したり、得られたボトルに白化が生じたりしやすくなる。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。融点TMAはより好適には24.8 $^{\circ}\text{C}$ 以下である。一方、融点TMAが24.0 $^{\circ}\text{C}$ 未満の場合には、多層容器の耐熱性が低下する。またポリエマチル樹脂の結晶性も必要以上に低下するため、延伸配向性が低下して強度も低下する。さらに、融点が低下することで固相重合温度も低くせざるを得ず、反応速度の低下に由来する生産性の低下の問題も生じる。融点TMAはより好適には24.2 $^{\circ}\text{C}$ 以上であり、最適には24.4 $^{\circ}\text{C}$ 以上である。

【004-0】かかる融点を有するポリエマチル樹脂を得るには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエマチル樹脂に適當な量の共重合成分を共重合させねばよい。具体的にはポリエマチルを構成する全構成単位の合計モル数に対して、1～6モル%の共重合成分を含めていることが好ましい。より好適には1、5～6モル%であり、最適には2～4モル%である。製造時に副生成するジエチレンジアリコールの共重合量を考慮した上で、他の共重合單量体を加えて上記範囲の共重合量の樹脂を得ることができる。他の共重合單量体としては、特に規定されるものではなく、前述の各種の單量体を用いることができる。中でもオレイン酸、リノlein酸、マテオリカルコール、タウロ-シグマリナツル酸、ジオラタノ酸、オクタノンカルボン酸が被規定なものとして挙げられる。

【004-1】また、本発明のa層に使用されるポリエマチル樹脂は、そのガラス転移温度TGAが7.0 $^{\circ}\text{C}$ 以上であるのが好ましい。得られる成形品の収縮を防止するにはからは、ガラス転移温度TGAが7.0 $^{\circ}\text{C}$ 以上であるのがより好ましい。ポリエマチル樹脂のガラス転移温度TGAが6.0 $^{\circ}\text{C}$ 未満の場合は、成形品、特に延伸ゴム成形品を金型から取り出した後に、成形品に残存应力の緩和に伴う収縮が生じて成形品の外観を損なうことがある。

【004-2】本発明のa層に使用されるポリエマチル樹脂は下記の製法により製造することができる。

【004-3】本発明のa層に使用されるポリエマチル樹脂のうちでも好適なものとして挙げられるエチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエマチルは、テレフタル酸もしくはそのエマチル形成性誘導体よりもジカルバン酸成分、エチレンテレフタリニールよりもジオール成分、および必要に応じて上記例示した2官能化合物成分、多官能成分、单官能成分から三としてなる反応原料を用いて製造される。

【004-4】この際、(全ジオール成分):(全ジカルバン酸成分)のモル比が1、1:1～2、5:1になるようにするのが好ましい。

【004-5】本発明のa層に使用されるポリエマチル樹脂は上記反応原料をエステル化反応またはエステル交換反応させた後、それを溶融重縮合させて製造する。また、必要に応じて、溶融重縮合により得られたポリエマチルを用い、さらに固相重合を行ってもよい。

【004-6】本発明のa層に使用されるポリエマチル樹脂を製造する際のエステル化反応またはエステル交換反応は、絶対圧で約5 k g/cm²以下の加圧下または常圧下に、180～300 $^{\circ}\text{C}$ の温度で、生成する水またはアルニールを留去させながら行うとよい。

【004-7】エステル化反応の場合には無触媒でよいが、エステル交換反応を行なう際には、エステル交換触媒として、カルシウム、マンガン、マグネシウム、亜鉛、チタン、ナトリウム、およびリチウム化合物等の1種以上を用いるのがよい。特に、透明性の観点からマンガン、マグネシウム、またはチタン化合物が好ましい。

【004-8】統いて、必要に応じて重縮合触媒、着色助剤などの添加剤を添加した後、5 mmHg以下の減圧下に、200～300 $^{\circ}\text{C}$ の温度で、所望の粘度のポリエマチルが得られるまで溶融重縮合を行ってポリエマチルを形成させる。溶融重縮合に用いる反応器は槽型のバッフル式重縮合装置、2軸回転式横型反応器からなる連続式重縮合装置等を用いて行なうことができる。

【0049】溶融重縮合により得られるポリエステルの極限粘度は、ポリエマテルを取り出す際などの点から、0.40～0.90±1.0gの範囲内であることが好ましい。さらにもり、4.5～9.0±1.0gの範囲内であるものが好ましい。溶融重縮合により得られるポリエマテルの極限粘度が0.40±1.0g未満であると、ポリエマテルを反応器から取り出す際に、溶融粘度が低すぎ、ストレート状もしくはシート状などの形で押出し難くなる上、ペレット状に均一に裁断することが困難となる。また、ポリエマテル樹脂を固相重合により、高分子量化する際に長時間を要し、生産性の低下に繋がる。一方、極限粘度が0.90±1.0gを超えると逆に溶融粘度が高すぎるため、反応器からポリエマテルを取り出すことが困難となる上、ポリエマテルの熱劣化による着色が生じる。

【0050】上記溶融重縮合反応において重縮合触媒を使用する場合は、ポリエマテルの製造に通常用いられているものを使用することができ、例えば、三酸化マンチモンなどのアシチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラヨードキシドなどのゲルマニウム化合物；テトラメタキシチタン、テトラエトキシチタン、テトロヨードキシチタン、テトライソコボキシチタン、テトブロトキシチタンなどのチタン化合物；ジヨードキル錫ジテウレート、ジヨーマチル錫ナキサイト、ジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物などを挙げることができ、これらの触媒化合物は単独で使用しても2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの重合触媒のうち、得られるポリエマテルの色調が良好となることからはゲルマニウム化合物が好ましく、触媒ニストの面からはアシチモン化合物が好ましい。ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが特に好ましく、アシチモン化合物としては三酸化マンチモンが得に好ましい。重縮合触媒を用いる場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0.001～0.8重量%の範囲内の量であるのが好ましい。

【0051】また、成形性の観点からはアシチモン化合物よりもゲルマニウム化合物を採用する方が好ましい。すなわち、一般にアシチモン化合物を用いて重合したポリエマテルの結晶化速度はゲルマニウム化合物を用いて重合したポリエマテルよりも速いため、射出成形時あるいはプロセス成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して賦形性が悪化したり、得られたボトルに白化が生じたりしやすくなる。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。したがって、副生するジエチレンジリコール以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを用いる場合には、他の共重合成分で少量変性されたポリエチレンテレフタレートを用いるときに比べて結晶化速度が速いため、特に触媒の選択が重要であり、ゲルマニウム化合物を用いる

ことが好ましい。

【0052】また、着色防止剤を使用する場合は、例えは、亜リノ酸、リノ酸、トリメチレフォアミニド、トリフェニルオスマニド、トリデシルオスマニド、トリメチルカーフェート、トリデシルカーフェート、トリフェニルカーフェートなどのジカルボン酸成分を用いることができ、これらのジカルボン酸成分は単独で使用してもまたは2種以上を併用してもよい。上記リビ高分子からなる着色防止剤を使用する場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0.001～0.5重量%の範囲内であるのが好ましい。また、ポリエマテルの熱分解による黄変を抑制するために、ジカルボン酸成分の重量に基づいて0.001～0.5重量%、より好ましくは0.05～0.3重量%のニコルト化合物、例えは酢酸ニコルトなどを添加してもよい。

【0053】さらに、ポリエマテルの製造時にはジエチレンジリコールが副生するが、ポリエマテルにジエチレンジリコール単位が多い含まれるとポリエマテルのガラス転移温度が低下し、それに伴って耐熱性的低下や着色などが起こり、それから得られる成形品の耐熱性、強度、色調などが不良なものとなる場合がある。したがって、上記エチル化反応、エマテル交換反応および、または溶融重縮合反応を、ジカルボン酸成分の合計重量に対して0.001～0.5重量%のチトロエチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；トリエチルアミン、トリエチルアミン等の有機アミンなどのジエチレンジリコールの副生抑制剤の存在下に行うと、ポリエマテル樹脂中におけるジエチレンジリコール単位の割合を低減させることができる。好ましい。

【0054】次いで、上記溶融重縮合反応により得られるポリエマテルをストレート状、シート状などの形状で押出し、冷却後、ストランドカッターやシートカッター等により裁断し、円柱状、楕円柱状、球状、円盤状、ダイス状などの形状のペレットを製造する。ポリエマテルの取り出し時の冷却に際しては、水槽を用いた水冷法、冷却ドラムを用いる方法、空冷による方法などが挙げられる。

【0055】こうして得られたポリエマテルは、120°C～180°Cの温度範囲で加熱乾燥し、結晶化をさせてから、成形あるいは固相重合に供することが好ましい。結晶化処理を施したポリエマテル樹脂の結晶融解熱量は1.0J/g以上であることが好ましく、2.0J/g以上であることがより好ましい。結晶化処理を施して得られるポリエマテル樹脂の結晶融解熱量は1.0J/g未満であると、固相重合時および成形前の樹脂乾燥時にペレットの膠着が生じる場合がある。

【0056】さらに、必要に応じて、固相重合により重合度を高めてからポリエマテル樹脂として用いることができる。固相重合を施すことにより、樹脂中に含有され

るナリゴマーーやアセトアルデヒドが低減し、金型汚れを少なくてすむことができる上、内部物の味、風味などの性質を損なうことを抑制できる。固相重合を行なう場合は、真空下、減圧下または窒素ガスなどの不活性ガス中で行なのが好ましい。また、ボリニスクテルペレット同士が接着しないように、転動法、気流流動床法などの適当な方法でペレットを動かしながら固相重合を行うのが好ましい。固相重合は180～270℃の範囲内で行なのが好ましく、190～240℃の範囲内の温度で行なのがより好ましい。さらに、固相重合の温度は、ペレット間の膠着を防止する観点から、前記範囲内の温度であって、しかも製造を目的としているポリエチレン（最終的に得られるポリエチレン）の融点より15℃以上低い温度、好ましくは20℃以上低い温度とするといい。また、固相重合の重合時間は通常約3～40時間の範囲とするのが生産性などの観点から好ましい。

【0057】一方、本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）に使用されるEVOHは、エチレンとビニルエステルからなる共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオノ酸ビニル、ビペリノ酸ビニルなど）も使用できる。

【0058】本発明のEVOHのエチレン含有量ETbは25～48モル%である。エチレン含有量ETbが25モル%未満では、高温変下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETbは好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。またエチレン含有量ETbが48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETbは好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。

【0059】また、本発明のEVOHのビニルエステル成分のケン化度SDbは9.2%以上であり、好適には9.4%以上であり、より好適には9.6%以上である。ケン化度が9.2モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ヅツが発生しやすくなる。また、ケン化度SDbは9.9%以下であり、9.8%以下であることが好ましく、9.7.5%以下であることがより好ましい。SDbが9.9%を越える場合、デラミ発生の改善効果が低くなる。

【0060】なおここで、EVOHがエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量あるいはケン化度とする。

【0061】デラミ発生を防止しながらも、良好なガスバリアー性を維持するためには、EVOHとしてエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類のEVOH（b1、b2）の配合物を用いることが好ましく、その場合には、配合重量比が10／90～90／10であ

り、かん下記式（6）～（11）を満足するのが好ましい。

$$2.5 \leq ETb_1 \leq 4.8 \quad (6)$$

$$9.9 \leq SDb_1 \leq 10.0 \quad (7)$$

$$2.5 \leq ETb_2 \leq 4.8 \quad (8)$$

$$9.2 \leq SDb_2 \leq 9.9 \quad (9)$$

$$ETb_2 - ETb_1 \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (SDb_2 - SDb_1) \leq 8 \quad (11)$$

但し、

ETb1：エチレン-ビニルアルコール共重合体、b1のエチレン含有量（モル%）

SDb1：エチレン-ビニルアルコール共重合体、b1のケン化度（%）

ETb2：エチレン-ビニルアルコール共重合体、b2のエチレン含有量（モル%）

SDb2：エチレン-ビニルアルコール共重合体、b2のケン化度（%）

を表す。

【0062】2種類のEVOH（b1、b2）の配合物を用いる場合、b1とb2の配合重量比b1／b2が10～90／10の範囲内であるのが好ましい。b1とb2の配合重量比が10／90未満の場合、2種類のEVOHを配合することによるガスバリアー性の改善効果が乏しくなる。またb1とb2の配合重量比が90／10を越える場合、デラミの発生が顕著となる。ガスバリアー性の改善及びデラミ発生の改善の観点より、20／80～80／20の範囲内であるのがより好ましく、30／70～70／30の範囲内であるのが更に好ましい。

【0063】EVOH（b1）のエチレン含有量ETb1は25～48モル%であるのが好ましい。エチレン含有量ETb1が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETb1は好適には28モル%以上であり、より好適には30モル%以上である。またエチレン含有量ETb1が48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETb1は好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。また、EVOH（b1）のビニルエステル成分のケン化度SDb1は9.9%以上であり、好適には9.9.3%以上であり、より好適には9.9.5%以上である。ケン化度が9.9モル%未満では、ガスバリア性の改善効果に乏しく、特に高湿度時のガスバリア性が低下する。

【0064】EVOH（b2）のエチレン含有量ETb2は25～48モル%である。エチレン含有量ETb2が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETb2は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。またエチレン含有量ETb2が48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETb2は好適には

4.5モル%以下であり、より好適には4.0モル%以下である。また、EVのH(b1)のビニルエステル成分のケン化度SD(b2)は9.2%以上であり、好適には9.4%以上であり、より好適には9.6%以上である。ケン化度が9.2モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVのHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブロが発生しやすくなる。また、ケン化度SD(b2)は9.9%以下であり、9.8%以下であることが好ましく、9.7.5%以下であることがより好ましい。SD(b2)が9.9%を越える場合、デラミ発生の改善効果が低くなる。

【0.06.5】ガスバリアー性を改善するために、上記した2種類のEVのH(b1, b2)を配合する場合、両者のエチレン含有量の差が8モル%以下であることが好ましい。エチレン含有量の差が8モル%を越える場合、EVのHの透明性が損なわれてしまううえ、デラミの発生が顕著となる。透明性及びデラミ発生の抑制の観点から、エチレン含有量の差が4モル%以下がより好ましく、2モル%以下が更に好ましい。また、上記した2種類のEVのH(b1, b2)を配合する場合、ケン化度の差が1~8%の範囲内であることが好ましい。ケン化度の差が1%未満である場合、デラミの発生の改善効果が低くなる。一方、ケン化度の差が8%を越える場合、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVのHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブロが発生しやすくなる。デラミ発生の抑制、ガスバリア性、熱安定性の観点から、ケン化度の差が1.5%~5%の範囲内であることがより好ましく、2%~4%の範囲内であることが更に好ましい。

【0.06.6】なおここで、ガスバリアー性を改善するために、EVのHとしてエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVのH(b1, b2)の配合物を用いる場合には、配合重量比から算出されるエチレン含有量の平均値は、2.5~4.8モル%の範囲内であるのが好ましい。エチレン含有量の平均値が2.5モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。エチレン含有量の平均値はより好適には3.0モル%以上であり、更に好適には3.5モル%以上である。またエチレン含有量の平均値が4.8モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。エチレン含有量の平均値はより好適には4.5モル%以下であり、更に好適には4.0モル%以下である。

【0.06.7】また、配合重量比から算出されるケン化度の平均値は、9.4%以上であり、好適には9.6%以上であり、より好適には9.7%以上である。ケン化度が9.4モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVのHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブロが発生しやすくなる。また、ケン化度の平均値は9.9%以下であることが好ましく、9.8.5%以下であることがより好ましい。ケン化度の平均値が9.9%を越

える場合、デラミ発生の改善効果が低くなる。

【0.06.8】なお、EVのHが3種類以上のEVのHの配合物となる場合には、配合されるEVのHを任意に選択された2種類のEVのHの組み合せにおいて、それら2種類のEVのHの配合重量比が1.0~9.0~9.0~1.0であり、又は前述の式(6)~(11)を満足すれば良い。

【0.06.9】つづるEVのHのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0.07.0】またEVのHには、本発明の目的が阻害されない範囲で他の单量体を少量共重合することもできる、共重合できる单量体の例としては、プロピレン、1-ブタジエン、イソブチレン、4-メチル-1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコニ酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不饱和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物；不饱和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルビニリドン類などが挙げられる。

【0.07.1】なかでも、EVのHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は共射出する際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な共射出成形体の製造が可能である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(3-メトキシ-1-エトキシ)シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。均質な共射出成形体の製造の観点から、ビニルシラン化合物の共重合量は、0.001~0.15モル%の範囲が好適であり、0.005~0.1モル%の範囲が好適である。

【0.07.2】さらに、EVのHがホウ素化合物を含有する場合にも、EVのHの溶融粘性が改善され、均質な共射出成形体が得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物うちでもホウ酸、オルトホウ酸、NaBH₄が好ましい。ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算で2.0~20.0ppm、望ましくは5.0~10.0ppmであり、より望ましくは1.0~5.0ppmである。この範囲において加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVのHを得ることができる。2.0ppm未満ではその

ような効果が小さく、2000 ppmを超えるとゲル化しやすくなる性質となる場合がある。

【0073】また、本発明のEVOHに付し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～100 ppm有することも層間接着性や相溶性の改善のために効果的であることが好ましい。アルカリ金属塩より好適な量はアルカリ金属元素換算で20～100 ppmである。さらには30～50 ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、マグネシウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、亜香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、マチアリン酸ナトリウム、エチレングリコール酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適である。

【0074】また、本発明のEVOHに付し、リン化合物を、リン元素換算で2～200 ppm、より好適には3～150 ppm、最適には5～100 ppm有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2 ppmよりも少ない場合は200 ppmより多い場合には、溶融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ゲットの発生や着色の問題が発生しやすくなる。EVOH中に配合するリン化合物の種類は特に規定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良い。そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0075】また本発明の目的を除外しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂（ポリアミド、ポリオレフィンなど）をEVOH樹脂にブレンドすることもできる。

【0076】さらに、本発明においては、EVOHの示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが単一ピークであることが重要である。結晶融解ピークが單一ピークであるとは、DSCで得られる結晶融解ピークのチャートにおいて、最大値あるいは最小値のみを示し、最大値あるいは最小値に付属した形で極大値あるいは極小値が生じる場合は当てはまらない。但し、最大値あるいは最小値に付属した形の極大値あるいは極小値を示さず、変曲点を有する場合はいわゆるショルダーピークを示す場合は、結晶融解ピークが單一ピークであると見なす。結晶融解ピークが單一ピークでない場合、EVOH等の透明性が損なわれる上、耐デラミ性が損なわれる。

【0077】本発明におけるEVのHf融点TM_{Hf}は140°C～190°Cであることが重要である。融点TM_{Hf}が140°C未満である場合、十分なガラス化性が得られない、好適には140°C以上であり、より好適には150°C以上である。一方、融点TM_{Hf}が190°Cを越えた場合、多層容器におけるテラミの発生が著しく増加する。好適には185°C以下である。より好適には180°C以下である。かかる融点を有するEVOHは、エチレン含有量、ヒ化度を特定の範囲に設定することによく得ることができる。

【0078】本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス（MI_b）（190°C、2160 g荷重下、JIS K 7210に基づく）は0.1～1.0 g/10分である。MI_bが0.1 g/10分未満である場合、溶融成形時の流动性に拘り、射出負荷の増大を来たし、高速連続運転性に支障を来たし、またゲルやフィラーマイを発生しやすく、さらに多層容器に樹脂の流れ斑が生じ外観を著しく損なう。MI_bはより好適には0.5 g/10分以上である。一方、MI_bが1.0 g/10分を越える場合、多層容器における層内落下衝撃強度が低下し、落下後のガスマーティ性が低下するのみならず、多数個取れ成形機においても各成型部へのEVOH射出量が安定せず物質な成形が困難となる。さらに悪いことには、多層射出したペリゴンのEVOHの軸方向の厚み分布も不均一となり、また、軸と直角な方向のEVOHの厚み分布も、ペリゴンの円周部に厚くなる傾向を示し、胴部のEVOH層の厚みが薄くなる結果ガスマーティ性が悪化し、また外観上口部が白濁しやすくなる。MI_bはより好適には0.8 g/10分以下であり、さらに好適には0.5 g/10分以下である。

【0079】以下、多層容器の製造方法について説明する。多層構造を有する容器前駆体（ペリゴン）は通常2重の射出シリコーダーを有する成形機を用い单一の金型に1回の型綴め操作を行い、溶融したPES樹脂およびEVOH樹脂をそれぞれの射出シリコーダーよりタイミングをずらして交互あるいは及び同心円状のズレ内を同時に射出する事により得られる。例えば（1）先に内外層用のPESを射出し、次いで、中間層となるEVOHを射出して、PES/EVOH/PESの3層構成の容器を作る方法、あるいは（2）先に内外層用のPESを射出し、次いでEVOHを射出して、それと同時にあるいはその後中間層となるPESを再度射出し、PES/EVOH/PES/EVOH/PESの5層構成の容器を作る方法など、内層がPES層に完全に封入された有効ペリゴンの一般的な方法で得られ、特に設備上限定を受けるものではない。

【0080】有効ペリゴンの射出成形時の条件として、PESは250°C～330°Cの温度範囲内で射出するのが好ましく、270°C～320°Cの温度範囲内で射出するのがより好ましく、280°C～310°Cの温度範囲内

で射出するのがさらに好ましい。PESの射出温度が25.0°C未満である場合、PESペレットが一分为溶融しきらないため、成形品に充満融物(アーチュエイ)が混入し外観不良を生じる。また、それにより成形品の強度が低下する。さらに、極端な場合はアクリュートトルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、PESの射出温度が25.0°Cを越える場合、PESの分解が著しくなり、分子量低下による成形品の強度低下を引き起こす。また、分解時に生じる不セントルチドなどのガスにより成形品に充填する物質の性質を損なうだけではなく、分解時に生じるナトリウムにより金型の汚れが増しとなり成形品の外観を損なう。

【0.08.1】また、EVOHの場合は17.0°C～25.0°Cの温度範囲内で射出するのが好ましく、18.0°C～24.0°Cの温度範囲内で射出するのがより好ましく、19.0°C～23.0°Cの温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。EVOHの射出温度が17.0°C未満である場合、EVOHペレットが十分に溶融しきらないために成形品に充満融物(アーチュエイ)が混入し外観不良を生じる。さらに、極端な場合はアクリュートトルクが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、EVOHの射出温度が25.0°Cを越える場合EVOHの分解あるいはゲル化が著しくなり、青色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化によりEVOH層に欠落部分を生じバリアー低下を引き起こす。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0.08.2】さらに、PESおよびEVOHが流入されるホットランナ一部分の温度は22.0°C～30.0°Cの範囲内で射出するのが好ましく、24.0°C～28.0°Cの範囲内で射出するのがより好ましく、25.0°C～27.0°Cの範囲内で射出するのがさらに好ましい。ホットランナ一部分の温度が22.0°C未満である場合、PESの結晶化が生じてしまい、ホットランナ一部分で溶化してしまうため、成形が困難となる。一方、ホットランナ一部分の温度が30.0°Cを越える場合EVOHの分解あるいはゲル化が著しくなり、青色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化によりEVOH層に欠落部分を生じバリアー低下を引き起こす。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0.08.3】上記有第(パリゾン)を延伸ブローして得られる多層容器の良好な耐チラミ性を得るために、上記の射出成形時に、パリゾンのPESおよびEVOHの結晶化をできる限り抑制することが重要である。それにより、均一な延伸性が得られ、耐チラミ性、透明性および形状に優れた成形品を得ることができるもの。パリゾンのPESおよびEVOHの結晶化を抑制するためには、金型温度を0°C～7.0°Cの範囲内にするのが好ましく、5°C～5.0°Cの範囲内にするのがより好ましく、1.0～3.0

°Cの範囲内にするのがさらに好ましい。金型温度が0°C未満であると、金型の結露によりパリゾンの外観が損なわれ、良好な成形品が得られない。また、金型温度が7.0°Cを越える場合、パリゾンのPESおよびEVOHの結晶化が促進されてしまい、均一な延伸性が得られず、延伸ブロー成形して得られる成形品の耐チラミ性が低下する上、意図した形に成形された成形品を得ることが困難となる。さらに、PESの結晶化により、透明性が損なわれる。

【0.08.4】パリゾンの厚みに要しては、総厚みで2～5mm、EVOH層は合計で1.0～5.0μmであるのが好ましい。

【0.08.5】こうして得られた多層パリゾンは、高温の状態で直接、あるいはプロックヒーター、赤外線ヒーターなどの発熱体で7.5～15.0°Cに再加熱された後、延伸ブロー工程に送られ、タテ方向に1～5倍にストレッチされた後、歯空などで1～4倍にブローされ、PES樹脂層およびEVOH樹脂層が一軸あるいは二軸延伸された多層ポリエチレン延伸ブロー容器が得られる。この場合、多層パリゾンの加熱時の温度が高すぎると、ポリエチレンが結晶化し易くなるため、延伸ブロー容器が劣化し外観が損なわれる。また、延伸ブロー容器のチラミの発生が増加するため、好ましくない。一方、多層パリゾンの加熱時の温度が低すぎると、ポリエチレンにクレープが生じ、パール調になるため透明性が損なわれる。このため、加熱時の多層パリゾンの温度は、8.5～14.0°Cが好ましく、9.0°C～13.0°Cがより好ましく、9.5～12.0°Cがさらに好ましい。

【0.08.6】本発明における多層容器の容器底部の総厚みは一般的には1.00μm～3mmであり、用途に応じて使い分けられる。またこのときのEVOH層の合計厚みは2～20.0μmの範囲内であるのが好ましく、5～10.0μmの範囲内であるのがより好ましい。

【0.08.7】また、本発明の多層容器のa層のポリエチレン樹脂の極限粘度IVaは、成形品の機械的強度、外観、成形品製造時の生産性などの点から、0.60～0.90dL/gであることが好ましい。極限粘度IVaが0.60dL/g未満のときは、成形品の強度が低下するのみならず、パリゾン成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して延伸不良が発生したり、得られたボトルの透明性が悪化したりする。IVaはより好適には0.70～0.80dL/g以上であり、さらに好適には0.70～0.80dL/g以上である。一方、極限粘度IVaが0.90dL/gよりも大きいときは、溶解粘度が高くなり過ぎて、射出成形によるパリゾンの成形が出来なくなる。さらに延伸ブロー時に成形品に樹脂の延伸むきを生じ、外観を著しく損なうなどの成形上の問題も生じ易くなる。IVaはより好適には0.85dL/g以下である。なお、上記極限粘度IVaは多層容器のa層を構成するポ

リエヌテルの極限粘度であるから、溶融成形する際に若干の極限粘度の低下を伴うことを考慮すれば、原料ポリエヌテルチップとしては上記範囲より若干大きめの極限粘度のものを用いることが好ましい。

【0088】本発明の多層容器のa層のポリエヌテル樹脂の末端カルボキシル基濃度にaは $10\mu\text{当量/g}$ 以下であるのが、ポリエヌテル樹脂の溶融安定性、着色防止、押出成形品における表面荒れの防止などの点から好ましく、 $30\mu\text{当量/g}$ 以下であるのがより好ましい。ポリエヌテル樹脂の末端カルボキシル基濃度が $40\mu\text{当量/g}$ を超える場合は、溶融時の熱安定性が低下してポリエヌテル樹脂の分子量低下が顕著になり、しかも成形品における着色が著しくなり易い。なお、上記末端カルボキシル基濃度C_aは多層容器のa層を構成するポリエヌテルの極限粘度であるから、溶融成形する際に若干の末端カルボキシル基濃度の上昇を伴うことを考慮すれば、原料ポリエヌテルチップとしては上記範囲より若干低めの末端カルボキシル基濃度のものを用いることが好ましい。

【0089】本発明の多層容器のa層のポリエヌテル樹脂のオリゴマー(エチレ)テレフタレートのナトリウム(トリマー)含有率C_{Ta}は2重量%以下であることが好ましい。これによりオリゴマーの付着による金型などの汚れが少くなり、成形品の外観を損なうことができる上、金型等の洗浄行程が省かれ成形品の生産性が向上する。金型等の汚れ低減の観点から、オリゴマー含有率C_{Ta}は1.5重量%以下であるのがより好ましく、1.0重量%以下であるのがさらに好ましい。なお、上記オリゴマー含有率C_{Ta}は多層容器のa層を構成するポリエヌテルのオリゴマー含有率であるから、溶融成形する際に若干のオリゴマー含有率の上昇を伴うことを考慮すれば、原料ポリエヌテルチップとしては上記範囲より若干低めのオリゴマー含有率のものを用いることが好ましい。

【0090】本発明における多層容器の容器胴部の熱可塑性ポリエヌテル層の密度D_a(g/cm³)は下記式(12)：

$$1.35 \leq D_a \leq 1.37 \quad (12)$$

$$0.015 \leq P_C \cdot (P_A + P_B + P_C) \leq 0.3 \quad (3)$$

但し、P_AはC1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク(ピークA)の面積を表し、またP_BはピークAより1.1~1.8eV高エネルギー側に現れるピーク(ピークB)の面積を表し、更にP_CはピークAより3.6~4.3eV高エネルギー側に現れるピーク(ピークC)の面積を表す。

【0091】5層界面のXPS測定においては、C1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク(ピークA)より1.1~1.8eV高エネルギー側に現れるピークBが主鎖の炭素原子のうち酸素原子が隣接するもの、すなわち酸基またはアセトキシ

を満足するものが好ましい。熱可塑性ポリエヌテル層の密度D_aが 1.35 g/cm^3 未満である場合、延伸が不十分であり、強度の低下に繋がる上、オットマール押出機処理のための加熱時に収縮が起きやすくなり、D_aはより好適には 1.35 g/cm^3 以上であり、さらに好適には 1.355 g/cm^3 以上である。一方、 1.37 g/cm^3 を超える場合、多層容器におけるデラミの発生が増加する傾向にある。D_aはより好適には 1.367 g/cm^3 以下であり、さらに好適には 1.365 g/cm^3 以下である。

【0091】本発明の多層容器におけるb層のEVOHの密度D_bは、 1.11 d.l./g ~ 1.20 d.l./g であることが好ましい。密度D_bが 1.11 d.l./g 未満である場合、十分なガスバリア性が得られない、好ましくは 1.12 d.l./g 以上であり、より好適には 1.13 d.l./g である。一方、密度D_bが 1.20 d.l./g を超える場合、デラミの発生が増加する。好ましくは 1.19 d.l./g 以下であり、より好適には 1.18 d.l./g 以下である。

【0092】下記に記した方法で測定した本発明の多層容器の容器胴部における内部ヘイスは、5%以下であることが好ましい。内部分ヘイスが5%以上である場合、多層容器の外観が損なわれる。内部分ヘイスは、4%以下であることがより好ましく、3%以下であることが更に好ましい。

【0093】また、本発明者らは、驚くべきことに、デラミの発生がポリエヌテル層(a層)とEVOH層(b層)との界面におけるEVOH層の表面の分子構造に大きく関係することを見出した。すなわち、b層の表面にエヌテル基が多く存在することにより、デラミの発生を顕著に抑制することが出来るのである。

【0094】すなわち、本発明の多層容器においては、容器胴部において直接接触した熱可塑性ポリエヌテル層(a層)とエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)との界面を剥離し、b層表面のX線光電子分光測定(XPS)を行った場合、下記式(3)を満足することが重要である。

基が結合している主鎖の炭素原子に帰属され、またピークAより3.6~4.3eV高エネルギー側に現れるピークCがエヌテル基の炭素原子に帰属され、そしてそれ以外の炭素原子がピークAに帰属される。したがって、それぞれのピークに対応するピーク面積(それぞれP_A、P_BおよびP_C)はおのおのの帰属される炭素原子の相対値を表し、上記式(3)は5層界面における全炭素原子に対するエヌテル基に由来する炭素原子の割合に相当する。それぞれのピークに対応するピーク面積(それぞれP_A、P_BおよびP_C)は実施例記載の与法において計算される。

【0096】上記式(2)の値が0.015未満である場合、デラミの発生が顕著となる。一方、上記式(3)の値が1.0を越える場合、ガスバリアー性が低下する。ガスバリアー性の範点から、0.25以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。

【0097】例をば、比較例1で用いたEVOH樹脂はエチレン含有量が4.1モル%であり、ケン化度が9.7%である。したがって、本体が均質である場合には、全炭素原子に対するエチレン基の炭素原子の割合は、計算によって0.018と求められる。しかしながら、比較例1で得られた共軸延伸アローリング容器のEVOHとポリエチレンの界面を剥離したときのEVOH表面には0.023もの割合でエチル基が存在している。すなわち、EVOH層の表面において、エチル基が約4倍の濃度に濃縮されているのである。

【0098】このようにエチル基が表面に偏在する理由は必ずしも明らかではないが、ポリエチレンと溶融状態で接触して射出成形される際に、ポリエチレンと親和性の高いエチル基が表面に濃縮されているものと推定される。この結果、EVOH表面にポリエチレンと親和性の高い官能基が濃縮されて、デラミ発生率を抑制することができているものと推定される。

【0099】以上のようにして得られたポリエチレン樹脂とEVOH樹脂からなる多層容器、特に共軸延伸アローリング容器は、接着性樹脂層を有せずとも、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ガスバリアー性に優れたものである。かかる容器は各種内容物を長期間にわたって保存するのに適しており、炭酸飲料、ビール、ワイン等の各種飲料、食品、化粧品等の容器として有用である。

【0100】

【実施例】以下に本発明を実施例などの例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において分析、評価は次のようにして行った。

【0101】(1) ポリエチレンにおける各構造単位の含有率：ポリエチレンにおける各構造単位の含有率は、重水素化トリニウムオロ酢酸を溶媒としたポリエチレンの¹H-NMR(核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により測定した。

【0102】(2) ポリエチレンの極限粘度(IV_a)：多層容器洞部のポリエチレン層からサンプルを切り出し、フェノールヒドロクロロエタンの等重量混合溶媒中、30°Cで、ウイロード型粘度計(株製作所製「RKR-3型」)を用いて測定した。

【0103】(3) ポリエチレンのガラス転移温度(T_G)および融点(T_M)：多層容器洞部のポリエチレン層からサンプルを切り出し、JIS-K7121に準じて、示差熱分析法(DSC)により、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220・SSC5200H型を用いて、240°Cの温度で試料を5分間保持した後、降温速度1.0°C/分の条件で30°Cの温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度1.0°C/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス転移温度(T_g)は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度(T_{mg})をいい、さらに、本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度(T_p)をいい。

工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220・SSC5200H型を用いて、280°Cの温度に試料を5分間保持した後、降温速度1.0°C/分の条件で30°Cの温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度1.0°C/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス転移温度(T_g)は、前記JISでいう中間点ガラス転移温度(T_{mg})をいい、さらに、本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度(T_p)をいい。

【0104】(4) ポリエチレンの末端フルボキシル基濃度(C_a)：多層容器洞部のポリエチレン層から切り出した0.2gのポリエチレンを215°Cに加熱したベンジルアルコール1.0mLに溶解し、溶解後にクロロホルム1.0mLを加え、苛性ソーダのかき混ぜるベンジルアルコール溶液を用いて滴定した。

【0105】(5) ポリエチレンのオリゴマー(サイクリックトリマー)含有率(CT_a)：多層容器洞部のポリエチレン層から切り出したポリエチレン1.00mgをクロロホルム1.1、1.3、3、3-ヘキサフルオロ-1-ブロボペルル(容積比1:1:2mL)に溶解し、さらにクロロホルム3mLを加えて希釈した。これに溶液体の体積が1.00mLとなるように、アセトニトリルを加えポリマー成分を再析出させて、濾過した後の濾液を得た。この濾液について、7.5(体積)%アセトニトリル水溶液を溶離液とする高速液体クロマトグラフィー(フランク・ヒムコ社製ODS-II)を用いて、紫外・可視吸光度および屈折率による定量分析を行って、エチレンテレフタレートのサイクリックトリマーの含有率(重量%)を求めた。

【0106】(6) EVOHにおけるエチレン含有量およびケン化度：EVOHにおけるエチレン含有量およびケン化度は、重水素化ジメチルカルボキシドを溶媒としたEVOHの¹H-NMR(核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により測定した。

【0107】(7) EVOHの融点(T_M)：多層容器洞部のポリエチレン層からサンプルを切り出し、JIS-K7121に準じて、示差熱分析法(DSC)により、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220・SSC5200H型を用いて、240°Cの温度で試料を5分間保持した後、降温速度1.0°C/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいう融点は、前記JISでいう融解ピーク温度(T_p)をいい。

【0108】(8) EVOHのマルトイチックラム(M_ib)：マルトイチックラム(0.44(富士薬業株会社製)を用いて測定した。具体的には、EVOHチャップを、内径9.55mm、長さ18.2mmのシリコンダーピ

充填し、190°Cで溶融した後、溶融したEVOHに対して、重さ0.16gを、直径9.18mmのブランジャーによって均等に荷重をかけ、ブランジャーの中央に設けた溝2.1mmのナリフィスより押出されたEVOHの流出速度(g/10分)を測定し、これをマルチリップスとした。

【0109】(9) リン酸根含有量：リン酸根含有量は、以下に示す方法に従い、リン酸イオン(PO_4^{3-})含量として得た。試料とする乾燥済みEVOH 1.0 gを0.91規定の塩酸水溶液に5.0 mlに投入し、9.5°Cで6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオノクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオンの含量を得た。カラムは、(株)横河電機製のC1S-A23を使用し、溶離液は2.5 mMの炭酸ナトリウムと1.0 mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作製した検量線を用いた。

【0110】(10) Na、K、Mgイオンの含有量：試料とする乾燥チップ1.0 gを0.91規定の塩酸水溶液5.0 mlに投入し、9.5°Cで6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオノクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Naイオン、KイオンおよびMgイオンの量を計測した。カラムは、(株)横河電機製のC1S-C23を

【0111】(11) テラミ発生率(%) (テラミを生じたボトルの本数) / 100 × 100 (%) からテラミ発生率を算出した。

【0114】(14) 多層容器のヘイス値(墨値)：得られたボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所について、ASTM D1003-61に準じて、ポーリッシュ積分球式光線透過率・全光線反射率計(村上色彩技術研究所製「HR-100型」)を用いて各箇所における内部ヘイス値を測定し、その平均値を採ってボトルのヘイス値(墨値)とした。

【0115】(15) 多層容器の酸素透過量：得られたボトルの形態のままで、20°C-65%RHに温湿度調整した後、酸素透過量測定装置(モダンコンントロール社製、OX-TRAN-10150A)にて、容器1例当たりの酸素透過量(mL/ container · day · atm)を測定した。

【0116】(16) 容器胴部におけるEVOH層表面のXPS測定：容器胴部におけるポリエチル層(a層)とEVOH層(b層)の界面を剥離したときののEVOH層表面のX線光電子分光測定(XPS)は、島津製作所製「AXIS-HS」を用いて行った。測定は試料を固定し、最初、Wide Scan(0~1100 eV)測定により全元素の定性分析を行い、続いて、計30分間各元素のピーク積算(Narrow Scan)を実施した。圧力 1×10^{-7} Paで、励起源としてMg K α を用い、15 kV-8 mAの条件下で行った。

【0117】C1s電子の結合エネルギーに相当するピーカうち最も強度のピークであるピーク(ピークAと

使用し、溶離液は5.0 mMの硝酸と1.0 mMの2-(エビリソルビド)カルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。これにて得られたNaイオン、KイオンおよびMgイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の量を全量換算の量を得た。

【0111】(11) EVOHの密度(Da)：多層容器胴部のEVOH層を0.5 cm × 0.5 cmの大きさで切り出し、25°Cのルーフィキン、四塩化炭素密度匀配管を用い、測定を行った。

【0112】(12) ポリエチルの密度(Da)：多層容器胴部のポリエチル層を0.5 cm × 0.5 cmの大きさで切り出し、25°Cのルーフィキン、四塩化炭素密度匀配管を用い、測定を行った。

【0113】(13) 多層容器のテラミ発生率：成形で得られたボトル100本を、各々1本ごとに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した後、5.0 cmの高さからボトル胴部を水平にし、90°の角度を持った長さ2.0 cmの角形の台の上に、台の角部がボトル胴部の中央に当たるように一周のみ自然落下させた。テラミを生じたボトルの本数から、下記式：

$$100 \times 100 (\%)$$

する)が285 eV付近に現れるので、そのピークトコアを基準として、ピークA、ピークBより1.1~1.8 eV高エネルギー側に現れるピークB、およびピークAより3.6~4.3 eV高エネルギー側に現れるピークCのそれぞれのピーク面積(それぞれPA、PBおよびPC)を求めた。面積を算出するに際し、波形分離におけるバックグラウンド補正にはリニア法を用い、また、曲線近似にはガウジヤン曲線近似100%を用いて行った。PC/(PA+PB+PC)の値は、得られたそれぞれのピーク面積の値PA、PBおよびPCから算出した。

【0118】(17) ポリエチル樹脂の分光透過スペクトル
ポリエチル樹脂を280°Cで溶融プレス成形して、厚さ3.00 μmのシートを得た。このシートを用い、島津製作所製、紫外・可視分光光度計「UV-2100」にて分光透過スペクトルを測定した。

【0119】実施例1

熱可塑性ポリエチル樹脂は下記の要領にて、製造したものを使用した。

(1) テレフタル酸100.000重量部およびエチレンジアコール44.830重量部とからなるミキサーをつくり、これに二酸化ビスマニウム0.010重量部、亜リン酸0.010重量部およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシド0.010重量部を加えた。このミキサーを加圧下(絶対圧2.5 kg/cm²)で250°Cの温度に加熱して、エチル化率が95%になるまで

エステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を、1 mmHg の減圧下に、270°C の温度で上記の低重合体を容熱重合させて、極限粘度 0.50 dL/g のポリエチレンを生成させた。得られたポリエチレンをノズルからストラット状に押出し、水冷した後、切断し、円柱状ボトル (直径約 2.5 mm、長さ約 2.5 mm) とした。次いで、得られたポリエチレンのボトルを 160°C で 5 時間予備乾燥を行なって結晶化し、ポリエチレンポリマーを得た。

【0120】(2) 得られたポリエチレンポリマーの各構造単位の含有率を NMR で測定したところ、ポリエチレンにおけるテレフタル酸単位、エチレンジリコール単位、および副生したジエチレンジリコール単位の含有率はそれぞれ 50.0 モル%、4.8.9 モル%、1.1 モル% であった。また、末端カルボキシル基濃度および融点を上記方法で測定したところ、それぞれ 3.8 μ 当量/g および 253°C であった。次いで、得られたポリエチレンレボリマーを 160°C で 5 時間予備乾燥を行なって結晶化した。

【0121】(3) 結晶化したポリエチレンポリマーを、転動式溶融層重合装置を用い、1 mmHg の減圧下に、220°C で固相重合を 10 時間行って、荷物重量化されたポリエチレン指を尋ねた。

【0122】(4) 上記(3)で得られたポリエチレン樹脂の各構造単位の含有率を NMR で測定したところ、ポリエチレンにおけるテレフタル酸単位、エチレンジリコール単位、およびジエチレンジリコール単位の含有率はそれぞれ 50.0 モル%、4.8.9 モル%、1.1 モル% であった。また、極限粘度、融点、ガラス転移温度 T_G a、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ 0.83 dL/g、252°C、80°C、2.2 μ 当量/g、0.32 重量% であった。得られたポリエチレン樹脂からなるシートの分光透過スペクトルを図 7 に示す。

【0123】また、EVOH 指としては、エチレン含有量 (ET b 1) 4.4 モル%、ケン化度 (SD b 1) 9.9.8%、マルトイソデックス (MI b 1; 190°C - 2160 g 荷重) 5.5 g、1.0 分、融点 166°C の EVOH 100 重量部、およびエチレン含有量 (ET b 2) 4.4 モル%、ケン化度 (SD b 2) 9.7.0%、マルトイソデックス (MI b 2; 190°C - 2160 g 荷重) 5.3 g、1.0 分、融点 154°C の EVOH 100 重量部をトライプレットし、2.0 mm φ 二軸押出機で 200°C でパレット化した後、80°C 1.6 時間減圧下で乾燥を行った EVOH 組成物を使用した。該 EVOH 組成物のマルトイソデックス (MI b; 190°C - 2160 g 荷重) は 5.2 g、1.0 分、融点は 161°C であり、リチウム酸根含有量及び Na、K、Mg イオン含有量を測定したところ、それぞれ 1.00 ppm、3.0 ppm、5.0 ppm、5.0 ppm であった。EVOH 組成物の DSC

チャートを図 8 に示すが、單一の融解ピークを有している。

【0124】これらの樹脂を用いて日本 ASB 製共射式延伸アロー成形機 (ASB-50HT 型 7.50 m + 2 軸取り) を使用し、PES 側射出機温度 290°C、EVOH 側射出機温度 220°C、PES と EVOH が合流するホットランナー部 (260°C)、射出全型温度 15°C で射出成形を行い、PES/EVOH/PES の 2 種 3 層のボトルを成形した。その後、ボトルの表面温度を 105°C に加熱し、延伸アロー成形を行い、胸部における平均厚みが内層 PES 2.03 μm、中間層 EVOH 1.8 μm、外層 PES 6.7 μm である 2 種 3 層の多層共射出アロー成形ボトルを得た。

【0125】得られたボトルの胸部の外層および内層の PES を取り出し、密度 D_a、極限粘度 I_{Va}、融点 T_{Ma}、末端カルボキシル基濃度 C_{Ta} およびサイクリックトリマー含有量 C_{TA} を測定した結果を表 1 に示す。また、得られたボトルの胸部の EVOH を取り出し、融点 T_{Mb} および密度 D_b を測定した結果を表 2 に示す。EVOH 表面の XPS 測定チャートを図 9 に示す。各ビーグの面積比は PA : PB : PC = 6.5. 6.9 : 3.2. 0.1 : 2.3.0 であり、PC/(PA+PB+PC) の値は 0.0230 であった。さらに、得られたボトルを用いて、ボトルのチラミ発生率、ボトルの胸部のヘイスおよびボトルの酸素透過量を測定した結果を表 4 に示す。

【0126】実施例 2

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例 1 において使用した樹脂を用い、また、EVOH 指としては、エチレン含有量 (ET b 1) 3.8 モル%、ケン化度 (SD b 1) 9.9.8%、マルトイソデックス (MI b 1; 190°C - 2160 g 荷重) 5.5 g、1.0 分、融点 177°C の EVOH 100 重量部、およびエチレン含有量 (ET b 2) 4.4 モル%、ケン化度 (SD b 2) 9.6.5%、マルトイソデックス (MI b 2; 190°C - 2160 g 荷重) 5.3 g、1.0 分、融点 154°C の EVOH 100 重量部をトライプレットし、2.0 mm φ 二軸押出機で 200°C でパレット化した後、80°C 1.6 時間減圧下で乾燥を行った EVOH 組成物を使用した。該 EVOH 組成物のマルトイソデックス (MI b; 190°C - 2160 g 荷重) は 5.2 g、1.0 分、融点は 166°C (單一融解ピーク) であり、リチウム酸根含有量及び Na、K、Mg イオン含有量を測定したところ、それぞれ 9.5 ppm、7.5 ppm、5.0 ppm、5.5 ppm であった。

【0127】上記熱可塑性樹脂と EVOH 組成物を用い、実施例 1 と同様の方法で成形を行い、胸部における平均厚みが内層 PES 2.04 μm、中間層 EVOH 2.0 μm、外層 PES 6.9 μm である 2 種 3 層の多層共射出

プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0128】実施例3

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)：32モル%、ケン化度(SDb1)：99.8%、マルトイノデックス(MIb1)：190℃～2160g荷重)1.2g、10分、融点183℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)：32モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、マルトイノデックス(MIb2)：190℃～2160g荷重)1.2g、10分、融点172℃のEVOH100重量部をドライプレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のマルトイノデックス(MIb1：190℃～2160g荷重)は1.1g、10分、融点は177℃(单一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、75ppm、45ppm、45ppmであった。

【0129】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0130】実施例4

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)：44モル%、ケン化度(SDb1)：99.7%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、マルトイノデックス(MIb1)：190℃～2160g荷重)1.8g、10分、融点165℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)：44モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、マルトイノデックス(MIb2)：190℃～2160g荷重)1.7g、10分、融点153℃のEVOH100重量部をドライプレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のマルトイノデックス(MIb1：190℃～2160g荷重)は1.6g、10分、融点は157℃(单一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ95ppm、90ppm、55ppm、50ppmであった。

【0131】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203μm、中間層EVOH19

μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0132】実施例5

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)：33モル%、ケン化度(SDb1)：99.8%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、マルトイノデックス(MIb1)：190℃～2160g荷重)1.6g、10分、融点176℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)：38モル%、ケン化度(SDb2)96.5%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、マルトイノデックス(MIb2)：190℃～2160g荷重)1.8g、10分、融点161℃のEVOH100重量部をドライプレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のマルトイノデックス(MIb1)：190℃～2160g荷重)は1.6g、10分、融点は165℃(单一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ95ppm、90ppm、55ppm、50ppmであった。

【0133】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH20μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0134】比較例1

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)：44モル%、ケン化度(SDb)97.0%、マルトイノデックス(MIb)：190℃～2160g荷重)5.3g、10分、融点154℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、75ppm、31ppm、20ppmであった。EVOH樹脂のDSCチャートを図1に示すが、单一の融解ピークを有している。

【0135】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図4に示す。各ピークの面積比はPA：PB：PC=65.69：32.01：2.30であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0230であった。

【0136】また、EVOHの熱安定性を確認するために、上記した樹脂を用い、上記した多射出延伸プローブ成型機を使用し、PES側射出機温290°C、EVOH側射出機温度220°C、PESとEVOHとの会流するガ・トランナーブロック部260°Cで、30分間、PESとEVOHとを導管保持した後、射出金型にて温变15°C、射出金型チャゼテー温度15°Cで多射出成形を行い、PES、EVOH、PESの2種3層の多層共射出プローブ成型した。得られたボトルは微かに黄味を帯びていたもののケル物はない、良好な外観を有していた。

【0137】比較例2

熱可塑性ポリエチステル樹脂を製造する際の重合触媒として、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い、熱可塑性ポリエチステルを製造した。こうして得られたポリエチステルにおけるテレフタル酸単位、エチレンジアリコール単位、およびジエチレンジアリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.7モル%、1.3モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.82dL/g、25.3°C、80°C、24.4当量g、0.25重量%であった。

【0138】こうして得られた熱可塑性ポリエチステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.1μm、中間層EVOH19μm、外層PES6.9μmである2種3層の多層共射出プローブ成型ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0139】比較例3

熱可塑性ポリエチステル樹脂を製造する際に、テレフタル酸100.0モル重量部に代えてテレフタル酸96.0モル重量部およびイソフタル酸4.0モル重量部を原料とし、また二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエチステルにおけるテレフタル酸単位、イソフタル酸単位、エチレンジアリコール単位、およびジエチレンジアリコール単位の含有率はそれぞれ48.0モル%、2.0モル%、48.8モル%、1.2モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.85dL/g、24.7°C、83°C、21.2当量g、0.29重量%であった。得られたポリエチステル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルを図8に示す。オクタレンジカルボン酸を共重合していない実施例1のポリエチステル樹脂の分光透過スペクトルと比較して、紫外線(200～400nm)領域の透過率が低下しており、良好な紫外線遮断性能を有していることが分かる。

【0140】こうして得られた熱可塑性ポリエチステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.5μm、中間層EVOH19μm、外層PES7.0μmである2種3層の多層共射出プローブ成型ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0141】比較例4

熱可塑性ポリエチステル樹脂を製造する際に、1.4-クロハキサンジメタノール0.706重量部を原料とし、また、三酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエチステルにおけるテレフタル酸単位、1,4-ジクロハキサンジメタノール、エチレンジアリコール単位、およびジエチレンジアリコール単位の含有率はそれぞれ48.1モル%、1.9モル%、48.7モル%、1.3モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.85dL/g、0.29重量%であった。

【0142】こうして得られた熱可塑性ポリエチステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.1μm、中間層EVOH19μm、外層PES6.9μmである2種3層の多層共射出プローブ成型ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0143】比較例5

熱可塑性ポリエチステル樹脂を製造する際に、テレフタル酸100.0モル重量部に代えて、テレフタル酸97.0モル重量部および2,6-ノナフタレンジカルボン酸4.2モル重量部を原料とし、また、三酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエチステルにおけるテレフタル酸単位、2,6-ノナフタレンジカルボン酸単位、エチレンジアリコール単位、およびジエチレンジアリコール単位の含有率はそれぞれ48.4モル%、1.6モル%、48.8モル%、1.2モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.82dL/g、24.7°C、83°C、21.2当量g、0.29重量%であった。得られたポリエチステル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルを図8に示す。ノナフタレンジカルボン酸を共重合していない実施例1のポリエチステル樹脂の分光透過スペクトルと比較して、紫外線(200～400nm)領域の透過率が低下しており、良好な紫外線遮断性能を有していることが分かる。

【0144】こうして得られた熱可塑性ポリエチステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.5μm、中間層EVOH19μm、外層PES7.0μmである2種3層の多層共射出プローブ成型ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0145】比較例6

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET_b)38モル%、ケン化度(SD_b)97.5%、マルトインデックス(MI_b;190°C-2160g荷重)1.6g/10分、融点162°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa⁺、K⁺、Mg²⁺イオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、50ppm、50ppm、30ppmであった。

【0146】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.2μm、中間層EVOH19μm、外層PES6.8μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

【0147】また、EVOHの熱安定性を確認するために、比較例1と同様に、上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、上記した共射出延伸プロー成形機を使用し、PES側射出機温度290°C、EVOH側射出機温度220°C、PESとEVOHとが合流するホットランナープローブ部260°Cで、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15°C、射出金型キャビティー温度15°Cで共射出成形を行い、PES/EVOH/PESの2種3層のパリソンを成形した。得られたパリソンは僅かに黄味を帯びていたもののゲル物はなく、良好な外観を有していた。

【0148】比較例7

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET_b)32モル%、ケン化度(SD_b)97.0%、マルトインデックス(MI_b;190°C-2160g荷重)1.2g/10分、融点172°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa⁺、K⁺、Mg²⁺イオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、70ppm、50ppm、55ppmであった。

【0149】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.2μm、中間層EVOH21μm、外層PES6.9μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

【0150】また、EVOHの熱安定性を確認するために、比較例1と同様に、上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、上記した共射出延伸プロー成形機を使用し、PES側射出機温度290°C、EVOH側射出機温度220°C、PESとEVOHとが合流するホットランナープローブ部260°Cで、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15°C、射出金型キャビティー温度15°Cで共射出成形を行い、PES/EVOH/PESの2種3層のパリソンを成形した。得られたパリソンは僅かに黄味を帯びていたもののゲル物はなく、良好な外観を有していた。

EVOH/PESの2種3層のパリソンを成形した。得られたパリソンはやや黄味を帯びており、僅かながらゲル物が観測された。

【0151】比較例8

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET_b)44モル%、ケン化度(SD_b)97.0%、ビニルトリドキシシランO.05モル%、マルトインデックス(MI_b;190°C-2160g荷重)1.7g/10分、融点153°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa⁺、K⁺、Mg²⁺イオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、80ppm、40ppm、60ppmであった。

【0152】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.0μm、中間層EVOH20μm、外層PES6.9μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

【0153】比較例9

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET_b)38モル%、ケン化度(SD_b)97.0%、ビニルトリドキシシランO.02モル%、マルトインデックス(MI_b;190°C-2160g荷重)5.0g/10分、融点163°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa⁺、K⁺、Mg²⁺イオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、75ppm、45ppm、55ppmであった。

【0154】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.4μm、中間層EVOH18μm、外層PES6.7μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1~4に示す。

【0155】比較例10

熱可塑性ポリエスチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ET_b)38モル%、ケン化度(SD_b)96.5%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、マルトインデックス(MI_b;190°C-2160g荷重)1.8g/10分、融点161°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa⁺、K⁺、Mg²⁺イオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、70ppm、45ppm、50ppmであった。

【0156】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES20.1μm、中間層EVOH20μm、外層PES7.0μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分

析、評価した結果を表1～4に示す。

【0157】比較例1-1

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.4モル%、ケン化度(SDb)9.9、8%、マルトイソデックサ(MIb;190°C-2160g荷重)5.5g/10分、融点166°CのEVOHを使用した。該EVOHのリシン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ75ppm、75ppm、30ppm、20ppmであった。

【0158】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胸部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図6に示す。各ピークの面積比はPA:PB:PC=65.2:2:33.54:1.24であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0124であった。

【0159】比較例1-2

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)5.2モル%、ケン化度(SDb)9.4、8%、マルトイソデックサ(MIb;190°C-2160g荷重)6.8g/10分、融点141°CのEVOHを使用した。該EVOHのリシン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、75ppm、35ppm、25ppmであった。

【0160】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胸部における平均厚みが内層PES197μm、中間層EVOH16μm、外層PES73μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0161】比較例1-3

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.8モル%、ケン化度(SDb)9.9、7%、ビニルトリメトキシシラン(0.02モル%、マルトイソデックサ(MIb;190°C-2160g荷重)6.4g/10分、融点159°CのEVOHを使用した。該EVOHのリシン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、80ppm、45ppm、60ppmであった。

【0162】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胸部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH17μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出プロー成

形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0163】比較例1-4

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.8モル%、ケン化度(SDb)9.4%、マルトイソデックサ(MIb;190°C-2160g荷重)14.4g/10分、融点155°CのEVOHを使用した。該EVOHのリシン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、50ppm、25ppm、20ppmであった。

【0164】上記した実施例1と同様の方法で、成形を行い、胸部における平均厚みが内層PES205μm、中間層EVOH6μm、外層PES75μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0165】比較例1-5

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.8モル%、ケン化度(SDb)9.9、8%、マルトイソデックサ(MIb;190°C-2160g荷重)1.6g/10分、融点177°CのEVOHを使用した。該EVOHのリシン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、60ppm、45ppm、50ppmであった。

【0166】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胸部における平均厚みが内層PES202μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0167】比較例1-6

熱可塑性ポリエチレン樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.2モル%、ケン化度(SDb)9.9、8%、マルトイソデックサ(MIb;190°C-2160g荷重)1.2g/10分、融点183°CのEVOHを使用した。該EVOHのリシン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ70ppm、55ppm、50ppm、55ppmであった。

【0168】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胸部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0169】比較例17

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)20モル%、ケン化度(SDb)9.5%、マルトイソデックス(MIb)；190°C-2160g荷重)1.1g/10分、融点188°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ30ppm、70ppm、60ppm、55ppmであった。

【0170】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203μm、中間層EVOH17μm、外層PES68μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルにはゲル物が多く発生していた。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0171】比較例18

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.4モル%、ケン化度(SDb)90.0%、マルトイソデックス(MIb)；190°C-2160g荷重)5.3g/10分、融点136°CのEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、50ppm、55ppm、40ppmであった。

【0172】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH17μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルに

はゲル物が多く発生していた。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0173】比較例19

熱可塑性ポリエチル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)3.2モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、マルトイソデックス(MIb1)；190°C-2160g荷重)1.6g/10分、融点183°CのEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)8.0モル%、ケン化度(SDb2)90.0%、マルトイソデックス(MIb2)；190°C-2160g荷重)3.8g/10分、融点、109°CのEVOH20重量部をドライフレンドし、20mmφ二軸押出機で200°Cでペレット化した後、80°C16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のマルトイソデックス(MIb)；190°C-2160g荷重)は2.6g/10分、融点は183°Cおよび108°Cの二つのピークが観測され、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ45ppm、40ppm、35ppm、30ppmであった。EVOH組成物のDSCチャートを図3に示すが、二つの融解ピークを有している。

【0174】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出プロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0175】

【表1】

表1 熱可塑性ポリエチル樹脂の分析・評価

	DEG 含有量 モル%	共重合成分 *1) モル%	重合 触媒	極限粘度 IVa dl/g	密度 Da g/cm ³	ガラス転移点 T _{Ga} °C	融点 T _{Ma} °C	末端カルボ Ca μ等量/g	オリコマー CTa 重量%
実施例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
実施例2	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
実施例3	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
実施例4	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.37
実施例5	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.38
比較例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例2	1.3	—	Sb	0.79	1.370	80	253	29	0.42
比較例3	1.2	IPA 2.0	Sb	0.82	1.364	79	247	27	0.33
比較例4	1.3	CHDM 1.9	Sb	0.83	1.362	81	246	29	0.32
比較例5	1.2	NDC 1.6	Sb	0.78	1.363	83	246	25	0.32
比較例6	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.36
比較例7	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
比較例8	1.1	—	Ge	0.80	1.369	90	253	26	0.37
比較例9	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	28	0.37
比較例10	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.35
比較例11	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例12	1.1	—	Ge	0.80	1.367	80	253	26	0.37
比較例13	1.1	—	Ge	0.80	1.368	80	253	25	0.36
比較例14	1.1	—	Ge	0.80	1.371	80	253	26	0.36
比較例15	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例16	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例17	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.36
比較例18	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
比較例19	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37

*1) IPA; イソフタル酸 CHDM; シクロヘキサンジメタノール NDC; ナフタレンジカルボン酸

【0176】

表2 EVOH樹脂の分析・評価

	エチレン含有量 ETb モル%	ケン化度 SDb %	メルトイド'クス Mlb g/10分	密度 Db g/cm ³	融点 T _{Mb} °C
比較例1	44	97.0	5.3	1.135	154
比較例2	44	97.0	5.3	1.135	154
比較例3	44	97.0	5.3	1.134	154
比較例4	44	97.0	5.3	1.134	154
比較例5	44	97.0	5.3	1.135	154
比較例6	38	96.5	1.6	1.162	162
比較例7	32	97	1.2	1.180	172
比較例8	44	97	1.7	1.133	153
比較例9	38	97	5.0	1.163	163
比較例10	38	96.5	1.8	1.160	161
比較例11	44	99.8	5.5	1.142	166
比較例12	52	94.8	6.8	1.103	141
比較例13	48	99.7	6.4	1.119	159
比較例14	48	99.4	14.4	1.120	155
比較例15	38	99.8	1.6	1.171	177
比較例16	32	99.8	1.2	1.190	183
比較例17	20	96.5	1.1	1.212	188
比較例18	44	90.0	5.3	1.108	136

【0177】

【表3】

表3 EVOH樹脂組成物の分析・評価

	エチレン含有量	ケン化度	メルトイテックス	融点	メルトイテックス	密度	融点
	ETb1	SDb1	Mlb1	TMb1	Mlb	Db	TMb
	ETb2	SDb2	Mlb2	TMb2			
実施例1	モル%	%	g/10分	°C	g/10分	g/cm ³	°C
	44	99.8	5.5	166	5.2	1.137	158
実施例2	44	97.0	5.3	154			(単一)
	38	99.8	1.6	177	1.4	1.165	166
実施例3	38	96.5	1.6	162			(単一)
	32	99.8	1.2	183	1.1	1.184	177
実施例4	32	97.0	1.2	172			(単一)
	44	99.7	1.8	165	1.6	1.135	157
実施例5	44	97.0	1.7	153			(単一)
	38	99.8	1.6	178	1.6	1.164	165
比較例19	38	96.5	1.8	161			(単一)
	32	99.8	1.6	183	2.6	1.138	183
	72	80.0	38	109			108

【0178】

【表4】

表4 ボトル評価

	デラミ発生率	ヘイズ値	酸素透過量
	%	%	*1)
実施例1	5	2.8	0.101
実施例2	4	2.7	0.078
実施例3	3	2.7	0.065
実施例4	6	2.8	0.091
実施例5	5	2.8	0.072
比較例1	6	2.7	0.116
比較例2	8	4.2	0.124
比較例3	4	2.2	0.120
比較例4	2	2.0	0.120
比較例5	3	2.3	0.109
比較例6	4	2.5	0.098
比較例7	3	2.4	0.076
比較例8	5	2.8	0.108
比較例9	4	2.5	0.92
比較例10	6	2.5	0.93
比較例11	85	2.5	0.086
比較例12	5	2.7	0.283
比較例13	14	2.9	0.113
比較例14	28	2.8	0.192
比較例15	83	3.2	0.063
比較例16	82	3.5	0.052
比較例17	76	3.3	0.271
比較例18	5	2.4	0.324
比較例19	45	10.3	0.203

*1) ml/container·day·atm

【0179】上記結果から、熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層(b層)からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体が、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合体(b1、b2)の配合物からなり、その配合重量比(b1/b2)が10/90~90/10であり、かつ下記式(6)~(11)

$$2.5 \leq ETb1 \leq 4.8 \quad (6)$$

$$9.9 \leq SDb1 \leq 17 \quad (7)$$

$$2.5 \leq ETb2 \leq 4.8 \quad (8)$$

$$9.2 \leq SDb2 \leq 9.9 \quad (9)$$

$$| ETb2 - ETb1 | \leq 8$$

$$1 \leq (SDb2 - SDb1) \leq 8$$

$$(10)$$

$$(11)$$

但し、

ETb1：エチレン-ビニルアルコール共重合体(b1)のエチレン含有量(モル%)

SDb1：エチレン-ビニルアルコール共重合体(b1)のケン化度(%)

ETb2：エチレン-ビニルアルコール共重合体(b2)のエチレン含有量(モル%)

SDb2：エチレン-ビニルアルコール共重合体(b2)のケン化度(%)を満足する実施例1～5のプロト成型容器では、ボトルのデラミ発生率が10%以下であり耐デラミ性に優れると共に、ヘイズ値が5以下であり透明性に優れる。さらに酸素透過量が最大でも0.101であり、ガスバリア性にも優れることが分かる。

【0180】また、EVOHのケン化度SDbが9.9%を超えた場合(比較例11、13、14、15、16)では、そのエチレン含有量の高低に関わらずデラミ発生率が10%を超える。一方、SDbが9.2%未満の場合(比較例13)、ガスバリア性が大きく低下すると共に、溶融安定性が悪化し、成形物にゲル物が発生してしまう。また、エチレン含有量ETbが高すぎる場合には(比較例12)ガスバリア性が大きく低下するし、ETbが低すぎる場合(比較例17)には、デラミ発生率が大きく増大すると共に、溶融安定性も悪化し、そのためガスバリア性も低下する。

【0181】また、比較例19に示すように、平均エチレン含有量、平均ケン化度は上記要件を満たしながらも、それらの値が大きさに差違する2種のEVOHを配合した場合には、DSCでの結晶融解ピークが2つ現れる。かかる場合にはデラミ発生率を低減するといふ本願の目的を達成することができず、同時に透明性も悪化してしまう。これに対し、実施例1～5のようにエチレン含有量、ケン化度の差が一定値以下のEVOHを配合した場合には、DSCでの結晶融解ピークは單一のピーカとなり、本願の効果を奏することができる。複数の結

晶融解ピークを有する場合には、2種のEVOHが互いに相分離しており、その結果透明性が悪化すると共に、デラミ発生にも悪影響を与えていたものと推定される。

【0182】実施例1, 2, 3をそれぞれ比較例1, 6, 7と比較すれば分かるように、ケン化度の差が1~8%である2種類のEVOHを配合した場合には、意外にも、デラミ発生率はほとんど増加せず、ガスバリア性の改善が達成され、特に有用である。

【0183】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ポリエチルおよびEVOHからなる共射出延伸ブロー多層容器は、耐衝撃剥離性が大幅に改善され、しかも酸素あるいは炭酸ガスなどのガスバリア性、防湿性、保香性、フレーバーバリア性および外観に優れているので、飲料、食品、化粧品などの容器として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャートである。

【図2】実施例1で用いたEVOH組成物のDSCチャートである。

【図3】比較例1-9で用いたEVOH組成物のDSCチャートである。

【図4】比較例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図5】実施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図6】比較例1-1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図7】実施例1で用いたポリエチル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルである。

【図8】比較例5で用いたポリエチル樹脂からなるシートの分光透過スペクトルである。

【図1】

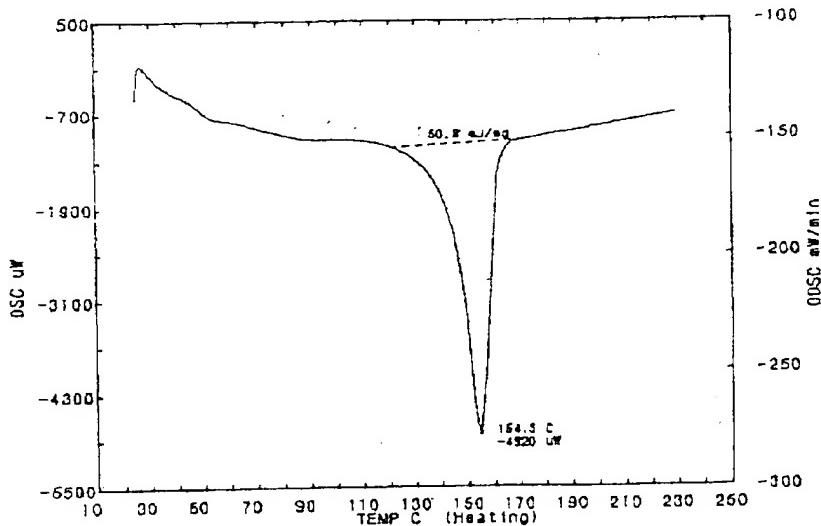


図1 比較例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャート

【図2】

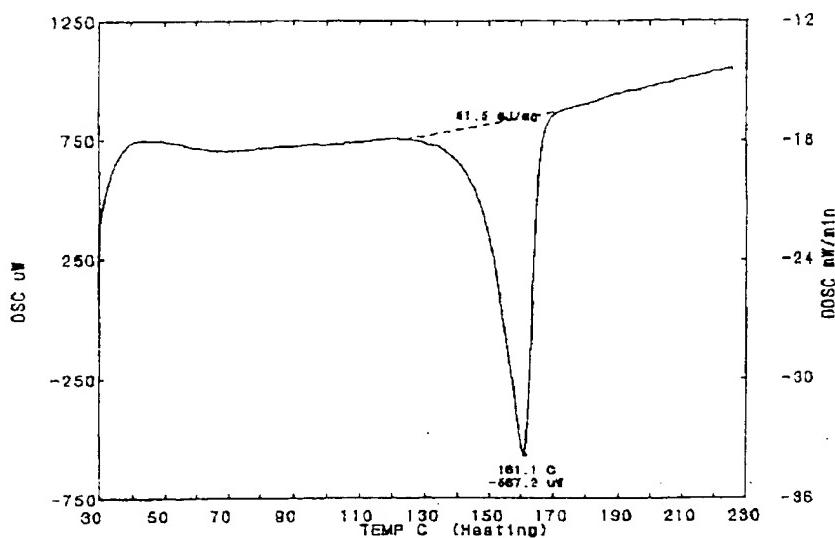


図2 実施例1で用いたEVOH組成物のDSCチャート

【図3】

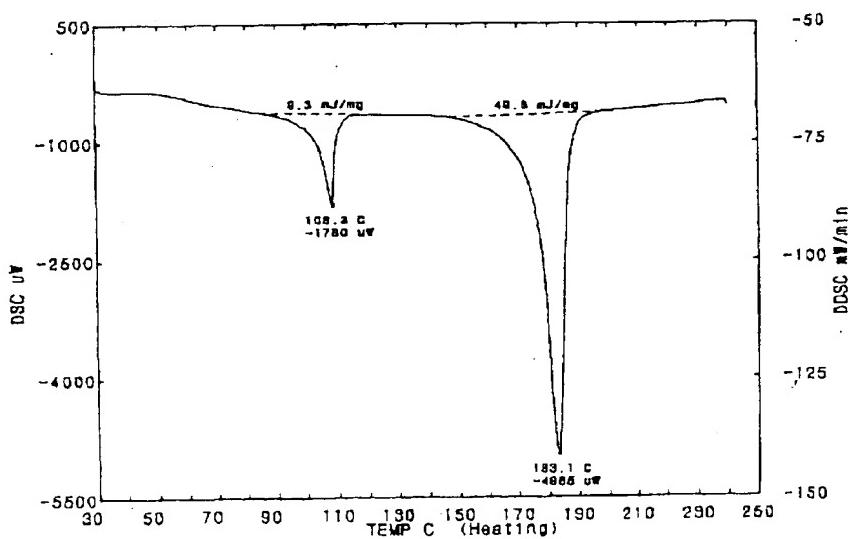


図3 比較例1-9で用いたEVOH組成物のDSCチャート

【図4】

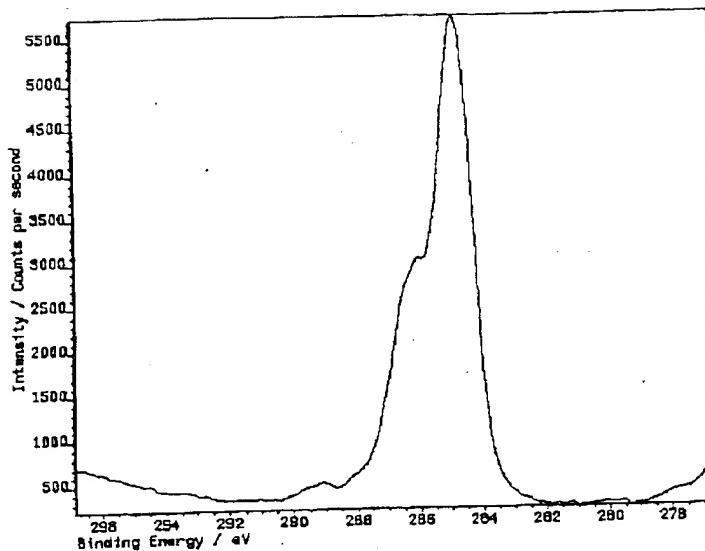


図4 比較例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図5】

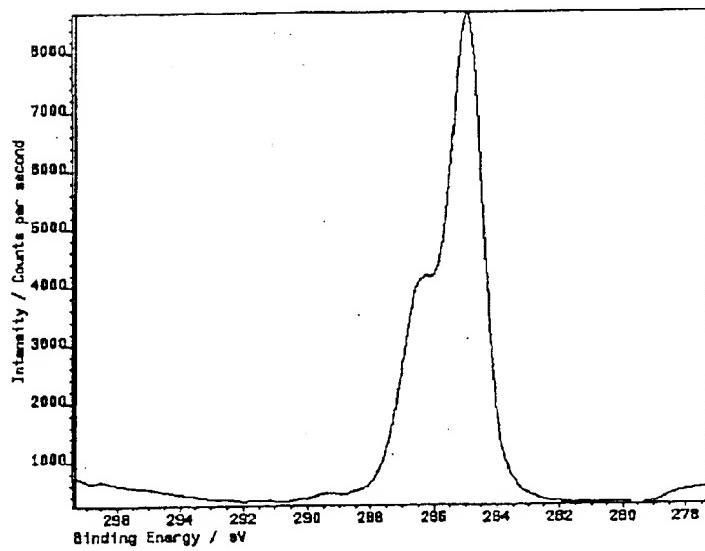


図5 實施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図6】

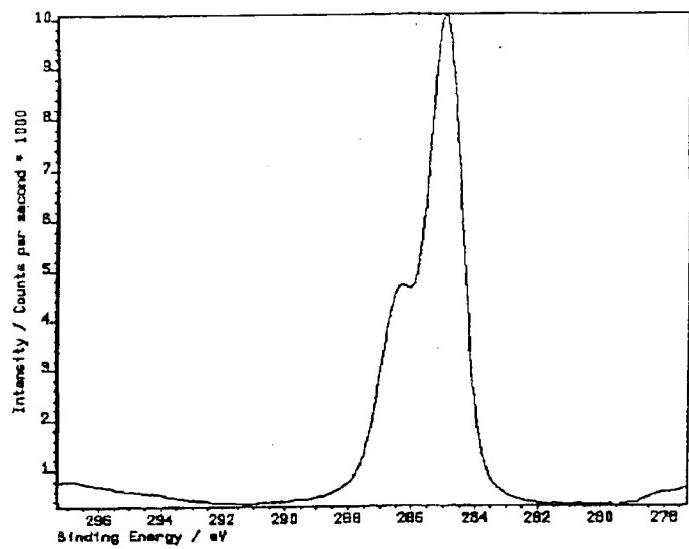


図6 比較例1-1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図7】

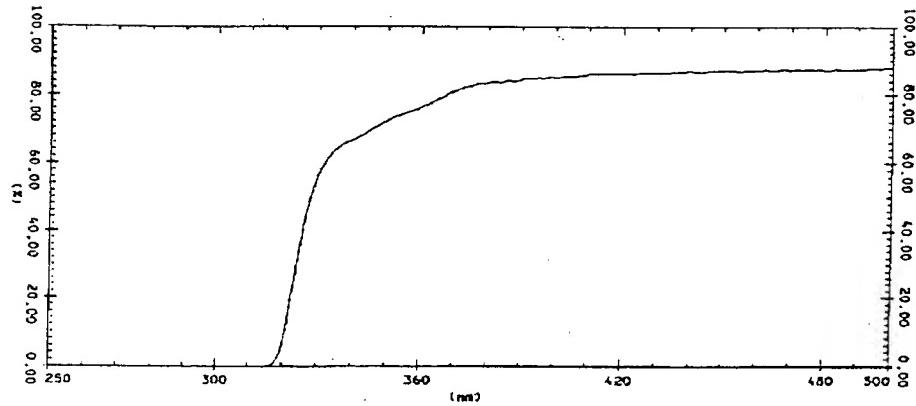


図7 実施例1で用いたポリスチレン樹脂からなるシートの分光透過スペクトル

【図8】

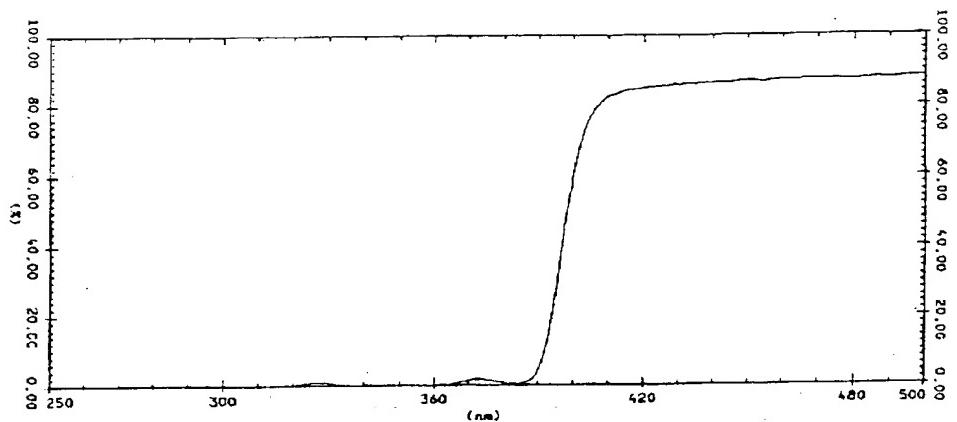


図8 比較例5で用いたポリエチレンテレフタラートからなるシートの分光透過スペクトル

フロントページの続き

(72)発明者 千神 政子
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内